



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	485282	10 A1
	21			
	22	FECHA DE PRESENTACION	23 OCT. 1978	

**PATENTE DE INVENCION**

Concedido el Registro de acuerdo con las disposiciones que figuran en el artículo 17 y siguientes de la Ley de Patentes de Invención y en el artículo 10 de la Ley de Propiedad Industrial.

**OPORTUNAMENTE DEPOSITADO**

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO		
P 28 45 988.3	23 de octubre de 1.978	Rep. Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COAD 5140 COAD 3172	

64 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGLUTINANTES DE ELECTRO-RECUBRIMIENTO POR INMERSION, CATODICAMENTE DEPOSITABLES.

71 SOLICITANTE (S)

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)

Dr. FRITZ ERDMANN KEMPTER., Dr. EBERHARD SCHUPP.,  
Dr. ERICH GULBINS.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención de aglutinantes de electro-recubrimiento por inmersión catódicamente depositables, auto-reticulantes haciendo reaccionar poliéter-poliolés que contienen grupos isocianato enmascarados con poliaminas y protonación con ácidos.

Composiciones de recubrimiento superficial que se endurecen mediante la reacción de grupos isocianato bloqueados con grupos amino ya se conocen desde hace mucho tiempo; una reacción de esta índole está descrita p.ej. en la patente estadounidense 3 995 531.

Otra composición de recubrimiento para el barnizado eléctrico por inmersión es objeto de la patente británica 1 302 328.

En las publicaciones de solicitud de patente alemana DAS 2 252 536, DOS 2 265 195, DOS 2 603 666, DOS 2 541 234 y DOS 2 715 259 se describen aglutinantes catiónicos destinados para el electrobarnizado por inmersión y que son al menos en parte auto-reticulantes.

Todos los productos que pueden ser preparados según las publicaciones arriba citados tienen en común que en el aglutinante catiónico o en los baños de barnizado preparados a partir de estos aglutinantes, están presentes grupos amino como resultado del procedimiento general de obtención que se basa en la reacción

de un grupo epoxídico con un grupo amino  $\left[ \begin{array}{c} \text{HN-R} \\ | \\ \text{R}^1 \end{array} \right]$  donde R' es H. o alquilo.

El objeto de la presente invención consiste en presentar un procedimiento favorable para la obtención de aglutinantes de electrorecubrimiento por inmersión catódicamente depositables, que proporcionen recubrimientos con muy buenas propiedades.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de aglutinantes de electrobarnizado por inmersión catódicamente depositables y auto-reticulantes, haciendo reaccionar poliéter-poliol que eventualmente contienen grupos tio, con diisocianatos semi-bloqueados o poliisocianatos semi-bloqueados, y que está caracterizado porque los productos de reacción conteniendo grupos isocianato bloqueados (A) se hacen reaccionar con una poliamina (B) cuyos grupos amino, en caso dado, están en parte presentes como grupos cetimina, de tal forma que al menos un grupo amino de la poliamina (B) forme con un grupo isocianato bloqueado del producto de reacción (A) un grupo urea, y porque el producto de reacción auto-reticulante resultante de (A) y (B) se transforma de manera convencional mediante protonación con un ácido en una forma diluible con agua. Los aglutinantes obtenidos según la invención contienen como grupos capaces de reticularse grupos uretano bloqueados y grupos amino secundarios y/o primarios, así como los grupos urea que se van formando en el procedimiento de obtención objeto de la invención.

En comparación con los procedimientos conocidos del estado de la técnica él de la invención facilita productos cuyo carácter catiónico se debe exclusivamente a los grupos amino primarios o secundarios.

5

Lo sorprendente de este nuevo procedimiento de obtención es que la reacción es tan simple de realizar a temperaturas inesperadamente bajas de 50 hasta 120°C que son sorprendentemente bajas para los componentes de reacción, a saber los grupos isocianato bloqueados y grupos amino, aún cuando se prescinde de usar uno de los catalizadores de reacción tradicionales y cuando se usa un alcohol primario que normalmente tiene temperaturas de desbloqueo más elevados, como agente de bloqueo.

15 De esta forma se logra un objeto esencial, a saber la reacción respectiva del proceso puede ser controlada de manera que se obtengan los nuevos aglutinantes auto-reticulantes.

Otras ventajas que ofrece el procedimiento de la invención residen en que se obtienen aglutinantes que poseen una elevada funcionalidad con respecto a los grupos isocianato bloqueados y grupos amino y que hay múltiples posibilidades de modificar y combinar los componentes (A) y (B).

25 En el procedimiento de la invención no es necesario incorporar

nitrógeno terciario en los aglutinantes, es decir todos los grupos básicos, a saber catiónicos, son potencialmente reticulables, y una vez reticulados pierden su carácter básico.

5 El procedimiento de la invención para la obtención de aglutinantes catiónicos de electrobarnizado por inmersión se basa en la reacción entre los grupos isocianato bloqueados y los grupos amino secundario y/o primarios. De manera que se basa en el mismo principio que la reacción de reticulación deseada para el endurecimiento sobre  
10 el sustrato recubierto. La posibilidad de usar esta reacción de reticulación para la obtención de los aglutinantes catiónicos es sorprendente, puesto que en la publicación de solicitud de patente alemana DAS 2 252 536 (columna 6, inciso 3) se hace constar expresamente que en la reacción allí descrita es preciso preservar  
15 los grupos isocianato bloqueados.

Generalmente, los aglutinantes se preparan a temperaturas de 50 hasta 140°C, preferiblemente 70 hasta 120°C. Durante la reacción de los grupos amino y grupos isocianato bloqueados en cuya  
20 reacción se forman puentes de urea, se separa el agente de bloqueo y este permanece en la mezcla de reacción como disolvente o se elimina cuando es suficientemente volátil o cuando se trabaja a presión reducida, lo que es perfectamente posible, y proporciona productos de reacción exentos de disolvente. La re-  
25 acción de reticulación es suficientemente rápida en el margen

de temperatura de 160 - 200°C, preferiblemente 170 - 180°C. Además, la reacción que suministra el disolvente puede ser separada de la reacción de reticulación mediante otras medidas técnicas y químicas, p.ej. a) bajando la temperatura de reacción una vez alcanzado el  
5 grado de conversión deseado, que generalmente está caracterizado por una determinada viscosidad; b) mediante protonación con ácidos y dilución con disolventes, p.ej. agua. Las medidas a) y b) especificadas también pueden ser combinadas. Las medidas químicas abarcan la posibilidad de usar poliaminas que son parcialmente bloqueadas  
10 por grupos cetimina o de bloquear los grupos amino restantes en la molécula después de la obtención de los aglutinantes con cetonas dando cetiminas; el bloqueamiento constituye una medida temporal que es invertida más tarde cuando está presente agua.

15 Desde el punto de vista técnico, la obtención del aglutinante y la reacción de reticulación son claramente separadas. La primera está caracterizada, p.ej. porque el aglutinante es dispersable en agua y porque una vez depositado como recubrimiento posee características igualadoras. La reticulación del aglutinante lo hace  
20 estable a los disolventes (especialmente a acetona), y proporciona al recubrimiento sobre los diferentes sustratos, tales como aceros tratados o sin tratar, propiedades mecánicas y anticorrosivas.

25 Los diferentes tratamientos previos pueden influir en cierto grado

en las características mencionadas, y la eficacia de los mismos depende frecuentemente del grado de reticulación de los recubrimientos. La reacción formadora de resina se realiza en el margen de temperatura preferido de 70 - 120°C y generalmente se manifiesta mediante un aumento de viscosidad de la mezcla de reacción. Cuando se usan poliaminas muy funcionales, el aumento característico de la viscosidad puede ser comparado muy bien con el progreso de la reacción, ya que la curva de viscosidad cuando reacciona el primer grupo amino de la poliamina sube muy poco, permaneciendo casi lineal; a medida que mas grupos amino de la poliamina comiencen a reaccionar, aumenta la viscosidad notablemente más rápidamente y la curva tiene una forma casi exponencial. Generalmente, los aglutinantes cuando pasan del sector lineal de la curva de aumento de viscosidad a la zona de aumento casi exponencial, ya poseen buenas propiedades de aplicación técnica, p.ej. son suficientemente dispersables en agua, resistentes al voltaje de ruptura, y son suficientemente fluidos. Sin embargo, puede ser muy favorable continuar con la reacción e interrumpirla cuando se ha alcanzado un determinado grado de condensación más elevado. De esta forma se aumenta p.ej. la compatibilidad con otros aglutinantes neutrales cuando estos han de agregarse por el motivo que sea; al mismo tiempo se aumenta la resistencia al voltaje de ruptura y se reduce la densidad de corriente residual.

Pero en esencia, el aumento de viscosidad depende de la cantidad

de grupos que reaccionan. Por lo tanto, a una temperatura dada, p.ej. de 70 - 110°C se puede retardar el aumento de viscosidad, aun a medida que progresa la reacción, reduciendo deliberadamente el número de grupos isocianato bloqueados o de grupos amino.

5

Puesto que los agentes de bloqueo incorporados se necesitan tanto en la reacción formadora de resina como en la reacción de reticulación, puede ser ventajoso usar en cada caso un agente de bloqueo diferente que es particularmente apropiado para la reacción respectiva.

10

Agentes de bloqueo que son especialmente apropiados para asegurar que en la reacción según la invención se obtengan los aglutinantes catódicamente depositables son: alcoholes etéreos, tales como etilglicol y 1-metoxipropan-2-ol; pero también las oximas o los fenoles que desbloquean a temperaturas bajas son apropiados. Durante el desbloqueo puede suceder que parte del isocianato es separado del poliéter-poliol y transferido a la poliamina (B). Para impedir esta reacción secundaria es particularmente ventajoso usar adicionalmente un cierto porcentaje de los fenoles, ftalimida, imidazol y/o cetoximas que desbloquean a temperatura baja.

15

20

25

Ya que en la obtención del producto de reacción a partir de (A) y (B) estos agentes de bloqueo, por un lado preferiblemente se separan y por el otro debido a sus propiedades fisiológicas son

componentes indeseados en los banos de barnizado, pueden ser transformados con compuestos epoxídicos, p.ej. monoepóxidos, tales como óxido de etileno y óxido de propileno o poliepóxido, en compuestos fisiológicamente inofensivos, que son parecidos a disolventes o plástificantes.

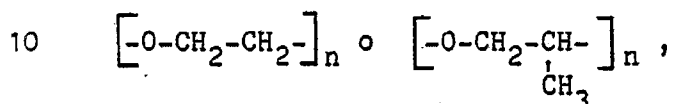
Condición para ello es, sin embargo, que los grupos amino de la poliamina (B) estén parcialmente protegidas mediante grupos cetimida a la reacción con los compuestos epoxídicos. Cuando se usan mezclas de agente de bloqueo para la reacción formadora de resina, naturalmente se pueden variar los tiempos de reacción y/o temperaturas de reacción en la forma deseada. Lo mismo vale para las sustancias que catalizan la reacción deseada, tales como acetatos, naftenatos, oleatos del estaño, plomo, cinc, circonio, cobalto, níquel y cobre.

Acerca de las sustancias a usar en el procedimiento de obtención objeto de la invención puede decirse lo siguiente:

(A) El término "producto de reacción A" define en términos generales productos de reacción que contienen grupos isocianato, a partir de poliéter-poliolios que en caso dado contienen grupos tio y isocianatos polifuncionales, parcialmente bloqueados.

25

Los poliéterpolioles utilizables pueden ser elegidos de una gran variedad de categorías de sustancias de partida. En principio los grupos éter -O- pueden estar sustituidos por otros heteroátomos (-S-, -N-). Un grupo muy apropiado de esta categoría es el grupo tioéter (-S-). Los poliéter-polioles a usar según la invención son fáciles de obtener, haciendo reaccionar completamente los grupos epóxido de compuestos epoxídicos aromáticos y alifáticos que ya pueden llevar grupos alcohólicos OH, con sustancias apropiadas de la fórmula general HXR, donde X = -O-, -S-,



n es un número entero de 1 hasta 3 y R representa un grupo alquilo con 1 hasta 12, preferiblemente 1 hasta 10 átomos de carbono, o uno de los radicales -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH ó -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-, p.ej. alcoholes,

15

mercaptoalcoholes y glicoles, y que proporcionan la importante funcionalidad en grupos OH alcohólicos (primarios o secundarios) que es decisiva para llevar a cabo oportunamente el procedimiento de obtención objeto de la invención.

20

La reacción con glicol y alcoholes glicólicos oligómeros, preferiblemente, se realizará en presencia de un catalizador adecuado, p.ej. eterato de trifluoruro bórico, y con un exceso del alcohol. El alcohol excesivo se eliminará antes de la reacción con el poliisocianato parcialmente bloqueado mediante destilación al vacío.

25

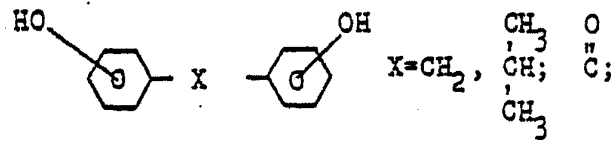
En esencia, cualquier reacción que bajo condiciones sencillas permite deciclar el epóxido, es apropiada. La reacción ulterior de pequeños restos de epóxido hacia el final de la reacción algunas veces produce dificultades, especialmente cuando la decicliza-

5 ción ha de realizarse en una relación predeterminada del número de equivalentes de los componentes de reacción. Sin embargo, dichas cantidades restantes se pueden eliminar fácilmente con catalizadores  $BF_3$ , reaccionando el grupo epoxídico con los grupos OH presentes.

10

Compuestos epoxídicos apropiados para dicho proceso son p.ej. los poliepóxidos con 2 - 3 grupos epoxídicos en la molécula, tales como los productos de reacción de fenoles polihídricos, especialmente aquellos de la fórmula

15



20 con epiclorhidrina. Otros fenoles apropiados son p.ej. el bis-(4-hidroxi-terc.-butilfenil)-2,2-propano, bis-(2-hidroxi-naftil)-metano y la 1,5-dihidroxi-naftalina y "dimeros" o los aductos fenólicos del cardanol. Pero también entran en consideración los productos de reacción arriba mencionados de alcoholes polihídricos,

25 tales como pentaeritrita, trimetilolpropano o glicerina con epi-

clorhidrina. Otros compuestos epoxídicos apropiados son los aceites de polibutadieno epoxidados, las resinas epoxídicas a partir de 1,1-metilen-bis-(5-sustituido)-hidantoína según la patente estadounidense 3 891 097, los diepóxidos a partir de bisimidias según  
5 la patente estadounidense 3 450 711, o también los 1,3,5-triglicidil isocianuratos.

Otros poliéterpolioles muy apropiados son los productos de reacción de compuestos epoxídicos con polifenoles dando poliéterfenoles que  
10 a continuación se transforman en poliéter-polioles eliminando los grupos fenólicos finales, con compuestos monoepoxídicos, tales como óxido de etileno u óxido de propileno. En algunos casos puede ser ventajoso realizar la etoxilación o propoxilación con un exceso de los compuestos monoepoxídicos para transformar también una parte de  
15 los grupos OH alcohólicos. Cuando los poliéterfenoles se metilolan con formaldehído antes de la reacción con compuestos monoepoxídicos, se forman poliéter-polioles que contienen grupos de alcohol bencílico adicionales.

20 Los poliéterfenoles arriba mencionados naturalmente también pueden ser preparados a partir de epiclorhidrina y cantidades correspondientes de polifenol, aplicándose los procedimientos convencionales.

25 Cuando los compuestos diepoxídicos o poliepoxiídicos se hacen

reaccionar con menos que la cantidad estequiométrica (ref. a los grupos OH fenólicos) en polifenoles, se obtienen resinas epoxídicas de elevado peso molecular que son excelentemente apropiados como sustancias de partida, sobre todo porque en comparación  
5 con los productos comerciales debido a reacciones secundarias con grupos OH alcohólicos poseen un grado de ramificación que se puede controlar en la forma deseada.

Otros poliéter-poliololes apropiados se pueden obtener mediante etoxilación o propoxilación, p.ej. a partir de las así llamadas  
10 novolacas.

Otra categoría de poliéter-poliololes utilizables se obtienen haciendo reaccionar alcoholes tri hasta hexavalentes, tales como  
15 trimetilolpropano , pentaeritrita, dipentaeritrita, sorbitol etc. con óxido de etileno u óxido de propileno, dependiendo la relación de alcohol a monoepoxido usados del margen de peso molecular que se desea obtener para el poliéter-poliol.

Los poliéter-poliololes pueden ser modificados mediante esterificación parcial con ácidos grasos insaturados, tales como ácido  
20 graso de aceite de lino, talol, aceite de ricino, aceite de oitica etc. Poliéter-poliololes similarmente modificados se pueden preparar haciendo reaccionar parcial o totalmente los grupos epoxídicos  
25 con poliéter-epóxidos, p.ej. glicidiléteres del difenilolpropano,

con los ácidos grasos mencionados. Bajo las condiciones de reacción en que se forma la resina a partir del producto de reacción (A) con la poliamina (B) hay que contar con que debido a la aminólisis, los restos de ácido graso pudiesen ser transferidos parcial o total-  
5 mente a la poliamina (B) que todavía está presente en forma inalterada o que ha comenzado a reaccionar. Esto vale sobre todo para la segunda clase de modificación con los así llamado ésteres epoxidicos.

10 Otra posibilidad de modificación reside en la reacción de la resina epoxídica con cardanol, un derivado de fenol que lleva un radical orgánico olefinicamente insaturado. El cardanol generalmente constituye una mezcla de 3-alquenilfenoles de cadena larga con aproximadamente 13 hasta 17 átomos de carbono en el radical alque-  
15 nilo, p.ej. 3-(8,11-pentadecadienil)-fenol. En esta reacción se incorpora el cardanol irreversiblemente por vía de los grupos feniléter.

Los poliéter-poliolés que en caso dado contienen grupos tio una vez  
20 obtenidos se hacen reaccionar directamente con diisocianatos semi-bloqueados o poliisocianatos parcialmente bloqueados, formándose el producto de reacción (A) que contiene grupos isocianato bloqueados. En la publicación de solicitud de patente alemana DOS 2.711 425 se describe un procedimiento correspondiente, partiendo  
25 de resinas epoxídicas. Entre los isocianatos que entran en con-

sideración se prefieren sobre todo aquellos cuyo semi-bloqueamiento o bloqueamiento parcial tiene lugar en forma particularmente selectiva. A estos pertenecen los toluilendiisocianatos e isoforondiisocianatos. Como agente de bloqueo entra en consideración  
5 los alcoholes primarios, secundarios y terciarios usuales, tales como n-butanol, iso-butanol, terc.-butanol, 2-etilhexanol, etilenglicol monoetiléter y monoalquiléteres de poliglicoles, aductos oligómeros del óxido de etileno u óxido de propileno a alcoholes, ciclohexanol y otros agentes de bloqueo, p.ej. los agentes de  
10 bloqueo arriba mencionados. Ha demostrado ser particularmente favorable usar mezclas de dos agentes de bloqueo, eligiéndose en cada caso uno que es particularmente propicio para la reacción formadora de resina y uno que es propicio para la reacción de reticulación.

15

Dos sustancias de este tipo son p.ej. el etilenglicol y 2-etilhexanol. Se elige una relación de los dos agentes de gloqueado bajo la cual en una determinada región térmica en la primera fase de reacción de transforme un determinado número de grupos amino.

20

Los isocianatos semi-bloqueados se hacen reaccionar con los poli-  
tiopolióles de manera convencional, en caso dado en un disolvente que también es inerte frente a los grupos reactivos del producto de reacción (A) y la poliamina (B), en un margen de temperatura de 60 hasta 130°C. En esta reacción, generalmente, se trans-

25

formarán los grupos OH alcohólicos del poliéter-poliol en 10

posible en grupos uretano.

Para conseguir esta conversión total de los componentes de  
reacción, puede ser ventajoso aplicar una temperatura más alta  
5 hacia el final de la reacción o emplear adicionalmente uno de  
los catalizadores de reacción convencionales, tales como di-  
laurato de estaño dibutílico. El final de la reacción se manifiesta  
en que la viscosidad de la preparación es constante, o puede ser  
determinado mediante titración de los grupos isocianato. Por  
10 regla general, se interrumpe la reacción cuando se han alcanzado  
contenidos de isocianato de entre 0,15 - 0,5 por ciento en peso,  
referido a la cantidad total del producto de reacción (A).

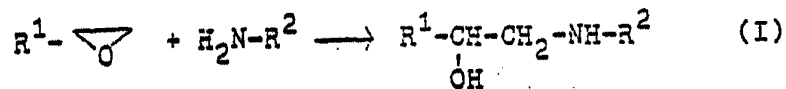
(B) El término "poliamina (B)" define en general todas las aminas con  
15 2 - 20 grupos amino primarios y/o secundarios en la molécula.  
Los grupos amino pueden formar parte de una molécula alifática  
y/o cicloalifática.

Junto con estos grupos característicos, las poliaminas pueden  
20 llevar otros grupos importantes para conseguir determinadas  
propiedades de producto, tales como HO-; -O-; -CH=CH-;  $\begin{matrix} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \end{matrix}$ ;  
 $\begin{matrix} \text{O} & \text{O} \\ || & || \\ -\text{C}-\text{NH}- & -\text{NH}-\text{C}-\text{O}- \end{matrix}$ ; radicales de ácido graso insaturado, unidos por  
via de grupos amida, radicales de ácido graso dímeros. Poliaminas  
25 (B) apropiadas también abarcan productos de reacción del aducto

de cardanol/epiclorhidrina a poliaminas.

Como poliaminas (B) pueden mencionarse los siguientes productos:  
dielentriamina, dipropilentriamina; N,N'-bis-(3-amino-propil)-  
5 etilendiamina, bis-(6-aminohexil)-amina; tripropilentetramina,  
tetrapropilpentamina, pentaetilenhexamina, hexametilenheptamina  
etc., 4,4'-diaminodieciclohexilmetano o los derivados del mismo,  
tales como los productos de reacción con compuestos epoxidicos, p.e:  
los diglicidiléteres del bisfenol A ya mencionados, o en general  
10 poliglicidiléteres de polifenoles y alcoholes polivalentes. Desde  
hace tiempo se conocen productos en parte similares, por ejemplo  
aquellos descritos en las patentes estadounidenses 2 772 248 y  
2 909 448. La reacción se efectúa de preferencia de tal forma que  
el grupo amino reaccionado mantenga una función NH.


15



R<sup>2</sup> = radical poliamina.

20 Tales condiciones de reacción pueden ajustarse sencillamente pro-  
veyendo para cada estadio de reacción un gran exceso en amina y tra-  
bajando, en caso dado, en presencia de un disolvente inerte. Las  
aminas excesivas se eliminan, a continuación, mediante distila-  
ción.

25

Según el procedimiento de la invención se prefiere hacer reaccionar poliaminas (B) a base de productos de reacción a partir de polifenoles y epiclorhidrina, especialmente bisfenol A, con derivados de poliéter-poliol alifáticos, conteniendo grupos isocianato  
5 bloqueados (producto de reacción A); la cantidad de R<sup>1</sup>-  incorporada en el componente B deberá ascender a entre 15 y 50% en peso, referido a la suma de (A) y (B).

Otros compuestos epoxídicos apropiados para la obtención de poli-  
10 aminas apropiadas según la reacción (I) son los glicidiléteres del cardanol ya mencionado, así como el diglicidiléter del producto de adición de fenol a cardanol.

Otras poliaminas apropiadas son los productos hidrogenados de  
15 copolimerizados de butadieno/acrilonitrilo, preferentemente aquellos con pesos moleculares de 500 - 5000; además las polietileniminas y polipropileniminas, así como las poliaminoamidas y poliaminoimidazolininas de ácidos grasos saturados o insaturados (dímeros) y ácidos di o tricarbónicos.

20 Para el procedimiento de obtención de la invención se prestan sobre todo las poliaminas (B) con 4 - 15 grupos amino primarios y/o secundarios. Los productos pueden tener un peso molecular de 100 - 5000, preferiblemente 150 - 1500.

25

Generalmente, el producto de reacción (A) se hace reaccionar con la poliamina (B) en una relación ponderal de 9:1 hasta 2,5:7,5, preferiblemente 8,5:1,5 hasta 4:6.

5

Los alutinantes obtenidos según el procedimiento de la invención pueden ser mezclados con los disolventes de barniz usuales, tales como alcoholes con una cadena de 3 hasta 16 átomos de carbono, p.ej. isopropanol, decanol, n-butanol e isobutanol, alquil-  
10 aromáticos, p.ej. tolueno y cicloalifáticos, así como glicoles (oligómeros) y éteres glicólicos o mezclas de disolventes orgánicos, acuosos, luego ser aplicados, en caso dado conjuntamente con pigmentos, cargas y los agentes auxiliares tradicionales aplicando los métodos de barnizado convencionales, tales como pul-  
15 verización, inmersión, inundación, sobre el sustrato a recubrir o barnizar, p.ej. madera metal, vidrio o cerámica; a continuación se seca el recubrimiento y se endurece a temperaturas por encima de 170°C. Los recubrimientos obtenidos se destacan por una elevada dureza y resistencia a los disolventes.

20

Sin embargo, se prefiere usar los aglutinantes de barniz obtenidos

25

según el procedimiento de la invención en forma protonada con ácidos, tales como ácido fosfórico y sus derivados, preferiblemente con ácidos carboxílicos solubles en agua, tales como ácido acético, ácido fórmico, ácido láctico. El aglutinante de barniz protonado  
5 es diluible con agua y puede ser elaborado aplicando los métodos de barnizado convencionales arriba mencionados, obteniéndose asimismo recubrimientos con propiedades valiosas. Sin embargo, es preciso mantener el grado de protonación lo más reducido posible.

10 La aplicación preferida de los aglutinantes obtenidos según la invención es el electrobarnizado por inmersión catódica de superficies conductores de electricidad, p.ej. piezas de metal, chapas etc. de latón, cobre, aluminio, hierro y acero que pueden ser químicamente pretratados, p.ej. fosfatados.

15 Las soluciones o dispersiones acuosas de los aglutinantes que están presentes al menos parcialmente en forma de sal de un ácido carboxílico hidrosoluble también pueden contener sustancias auxiliares electroquímicamente depositables mediante cataforesis, tales como  
20 pigmentos, colorantes solubles, disolventes, agentes que mejoran la fluidez, estabilizadores, catalizadores de endurecimiento, anti-espumantes, así como otras sustancias auxiliares y adicionales.

Los aglutinantes de barnizado obtenidos según el procedimiento  
25 de la invención se pueden usar tanto como resina soporte principal

para el electro-recubrimiento y como base de molienda para la pasta pigmentaria. Para estos dos fines se prestan sobre todo los aglutinantes modificados con cardanol y ácido graso del procedimiento de obtención. Alternativamente puede usarse la resina como  
5 carga principal para los compuestos de electro-recubrimiento, en combinación con una pasta pigmentaria usual (p.ej. según la publicación de solicitud de patente alemana DOS 2 606 831).

Para el electrobarnizado por inmersión catódica, generalmente, se  
10 ajusta mediante dilución con agua desionizada un contenido sólido del baño de electrobarnizado de 5 hasta 30 por ciento en peso. El recubrimiento se realiza por regla general a temperaturas de 15 hasta 40°C y durante un tiempo de 1 hasta 2 minutos, a valores pH del baño de 5,0 hasta 10,2, preferiblemente pH 6,0 hasta  
15 8,5, a tensiones de depósito de 50 a 500 voltios.

Habiéndose lavado material de baño excesivo del cuerpo conductor de electricidad, se endurece la película catódicamente depositada sobre él a temperaturas de 160 hasta 220°C durante 10 hasta  
20 30 minutos, preferiblemente a 170 hasta 180°C durante 20 minutos.

Los agentes de recubrimiento obtenidos según la invención cuando se depositan catódicamente dan recubrimientos con excelentes propiedades mecánicas, tales como una elevada dureza y resistencia  
25 al rayado, y al mismo tiempo poseen una elevada elasticidad y buena adherencia sobre el sustrato.

Además, los recubrimientos se destacan por ser sumamente estables a los disolventes y a la corrosión, p.ej. en el ensayo de pulverización de sal.

- 5 Las partes y los porcentos mencionados en los ejemplos se refieren, salvo indicación contraria, al peso!

Ejemplo 1.

10 A 250,0 partes de un diglicidiléter obtenido a partir de bisfenol A y epiclorhidrina, con un valor epoxídico de 0,2 y disueltos en 63,0 partes de tolueno se agrega gota a gota a 60 - 90°C en 30 minutos 55,0 partes de mercaptoetanol recién destilado, y la mezcla se mantiene otros 90 minutos a 110°C. A continuación, se elimina el disolvente y el mercaptoetanol excesivo bajo presión reducida 15 de una bomba de agua. Hacia el final, la temperatura sube a 120°C. A continuación, se diluye el residuo con 193,0 partes de tolueno.

20 Al poli-tio-eterol así obtenido se agrega gota a gota a 80°C dentro de una hora 390,5 partes de un isocianato semibloqueado obtenido de 696,0 partes de toluilenodisocianato (mezcla 80/20 de los isómeros) y 360,6 partes de etilglicol. A continuación, se continúa agitando la preparación durante 7,5 horas a 80°C y luego se diluye con 112,0 partes de tolueno. El contenido sólido del componente 25 A asciende a un 72,0%.

Una mezcla de 200,0 partes del componente A conteniendo grupos isocianato bloqueados y 70,0 partes de una poliamino-imidazolina obtenido a partir de ácido graso "dímero" y poliaminas con un número amino de 370 - 410 (p.ej. Versamid<sup>(R)</sup> de la Schering AG) y  
5 14,0 partes de un monoalcohol con 12 hasta 14 átomos de C, se hace reaccionar durante 75 minutos a 100°C y se enfría. El contenido sólido asciende a 78,5%. 160,0 partes de la resina se mezclan con 2 partes de isodecanol, se protonan con 4,3 partes de ácido acético y se diluyen con agua completamente desmineralizada a un contenido  
10 sólido de aprox. un 12%.

Después de agitar durante la noche a temperatura ambiente se deposita la resina (valor pH del baño: 7,85; conductancia: 1,98 s . cm<sup>-1</sup>) a 200 voltios/2 minutos sobre chapas de acero fosfatadas con hierro y enjuagadas con ácido crómico. Después  
15 del recocido (20 minutos a 180°C) se obtienen películas lisas con un grosor de aprox. 11,um, que al ser sometidas por 720 horas al ensayo de corrosión según la norma DIN 50 021 dan valores de corrosión de 1 - 2 mm.

20

### Ejemplo 2

A una mezcla a partir de 270 partes de glicol, 50 partes de acetato de etilglicol y 0,5 partes eterato de trifluoruro bórico se agrega a 100°C en intervalos de cada vez 5 minutos 25,0 partes  
25 respectivamente (en total 250,0 partes) de un diglicidiléter ob-

tenido a partir de bisfenol A y epiclorhidrina con un valor epoxídico de 0,2. Después de haber agitado la preparación durante 1 hora a 100°C se destila al vacío de chorro de agua hasta terminada la evaporación, aumentando la temperatura a 170°C.

5

A continuación, se diluye la preparación con 185,0 partes de tolueno y dentro de 2 horas 15 minutos se mezcla con una mezcla de 180,0 partes de toluileno-diisocianato semibloqueado mencionado en el ejemplo 1 y 150 partes de un toluileno-diisocianato 80/20 y 2-etilhexanol a 90°C. Terminada la adición, se continúa agitando 1 hora a 90°C, se calienta a 120°C y se mantiene 3,5 horas a esta temperatura y se diluye con 81 partes de tolueno. El contenido sólido del derivado de poliéterpoliol conteniendo grupos isocianato bloqueados (componente A) asciende a 71%.

15

300 partes del componente A se hacen reaccionar 2 horas a 100°C con 100 partes de una poliaminoimidazolina obtenida a partir de ácido graso "dímero" y poliamina con un número amino de 370 - 410 (p.ej. Versamid<sup>(R)</sup> de la casa Schering AG) y, a continuación, se enfría ligeramente y se diluye con 45,0 partes de metiletilcetona y se enfría.

20

Se prepara un baño de electrobarnizado con un contenido sólido de aprox. un 12% y un valor pH de 7,1 a partir de 135,0 partes de aglutinante al 66,7%, catódicamente depositable arriba obtenido,

25

42,0 partes de la pasta pigmentaria descrita en el siguiente inciso, 1,9 partes de dilaurato de estaño dibutílico y 2,5 partes de ácido acético. La mezcla se diluye a 1000 partes en volumen teniendo las partes en volumen la misma relación a partes en peso que litro a kilogramo. Después de agitar 48 horas a temperatura ambiente se agrega al baño 6 partes de isodecanol. El baño se aplica a 250 vóltios sobre placas de acero fosfatadas (Bonder 104 de la Metallgesellschaft); después del recocido (20 minutos/180°C) se obtienen películas lisas de un grosor de aprox. 15,um que poseen buenas propiedades mecánicas y anticorrosivas.

Obtención de la pasta pigmentaria: se mezclan 333,0 partes del humectante II (según la publicación de solicitud de patente alemana DOS 2 606 831) con 340,0 partes de talco, 166,0 partes de dióxido de titanio, 100,0 partes de hollín, 94,0 partes de butilglicol y 236,0 partes de isobutanol en un molino de triple rodillo. El contenido sólido de la pasta pigmentaria asciende a un 80%; el tamaño de partícula es menor que 4,um.

20 Ejemplo 3

Una mezcla a partir de 250 partes de un diglicidiléter y epíclorhidrina con un valor epoxídico de 0,2, 60 partes de cardanol y 1,25 partes de dietanolamina se calientan bajo una atmósfera de nitrógeno a 120°C y se agita 8 horas a esta temperatura. El valor epoxídico asciende entonces a 0,038 lo que corresponde a

aprox. 0,24 mol de grupos epoxídicos en la preparación. Para  
eliminar estos grupos epoxídicos restantes se mezcla la pre-  
paración con 9,0 partes de mercaptoetanol recién destilado y  
después de reaccionar 45 minutos a 120°C se diluye con 30,10 partes  
5 de tolueno.

A continuación, se agrega gota a gota a la preparación a 90°C  
dentro de 1 hora una mezcla de 86,3 partes del toluileno diiso-  
cianato semibloqueado con etilglicol ya mencionado y 103,5 partes  
10 de toluileno-diisocianato semibloqueado con 2-etilhexanol, y se  
continúa agitando 2 horas a esta temperatura. Diluido con  
70,0 partes de tolueno, el contenido sólido del componente A  
asciende a un 70,5%.

15 Se hacen reaccionar 200,0 partes de componente A con 70,0 partes  
de una poliamino-imidazolina con un número de amino de 370 - 410  
(p.ej. Versamid<sup>(R)</sup> 140 de la casa Schering AG) durante 2 horas  
a 100°C y, a continuación, se diluye con 30,0 partes de metil-  
etilcetona.

20 Se prepara un baño de barnizado diluyendo una mezcla de  
126,0 partes de la resina catódicamente depositable, 10,0 partes  
de un monoalcohol con una cadena de alquilo de 12 hasta 14  
átomos de C, 2,0 partes de dilaurato de estaño dibutílico, 2,2  
25 partes de ácido acético y 103 partes de una preparación de

pigmento acuosa de la siguiente composición: 50,0 partes de la resina catódicamente depositable se protonan con 1,3 partes de ácido acético y se diluyen con 180,0 partes de agua completamente desionizada; después de agregar 40,0 partes de talco, 18,0 partes de dióxido de titanio, 8,1 partes de hollín, se muele la preparación en un molino de bolas hasta una finura de grano de  $> 4, \mu\text{m}$ .

El contenido sólido del baño es de 10%, el valor pH de 7,2 y la conductancia de  $1,15 \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$ . El baño se agita aprox. 40 horas a temperatura ambiente. Cuando se aplica a 100 voltios sobre chapas de acero fosfatados, se obtienen películas que después de recocidos (20 minutos/ $180^{\circ}\text{C}$ ) son lisas, duras y a prueba de corrosión.

#### 15 Ejemplo 4

Una mezcla de 300,0 partes de un diglicidiléter obtenido a partir de bisfenol A y epiclorhidrina con un valor epoxídico de 0,1, 65 partes de ácido linolénico, 2,5 partes de mercaptoetanol recién destilado y 50 partes de tolueno se agita 12 horas a  $120^{\circ}\text{C}$  bajo una atmósfera de nitrógeno. El valor epoxídico de la preparación disminuye a 0,025. Para eliminar los grupos epoxídicos restantes se agregan 6,0 partes de mercaptoetanol y al cabo de 30 minutos se diluye con 82,0 partes de tolueno.

25 A continuación, se agregan gota a gota a  $90^{\circ}\text{C}$  dentro de una hora

125,0 partes respectivamente de los dos toluileno-diisocianatos semibloqueados que constituyen la mezcla indicada en el ejemplo 3. La preparación se agita ulteriormente durante 1 hora a 90°C y, a continuación, se agrega 136,0 partes de tolueno y 0,5 partes de dilaurato de estaño dibutílico y se continúa agitando 5 horas a 90°C. El valor NCO asciende entonces a 0,28%. Después de diluir con otras 60 partes de tolueno, el contenido sólido del componente asciende a un 73%.

10 La resina catódicamente depositable se prepara haciendo reaccionar 200,0 partes del componente A durante 2 horas a 100°C con 70,0 partes de la poliaminoimidazolina usada en el ejemplo 1 y, a continuación, se diluye con 30,0 partes de metiletilcetona. El contenido sólido de la resina asciende a 70,10%.

15 El baño de barnizado se prepara a partir de 164,0 partes de la resina, 2,8 partes de dilaurato de estaño dibutílico, 12,0 partes de un mono-alcohol con una cadena de alquilo de 12 hasta 14 átomos de carbono, 3,0 partes de ácido acético y 149 partes de la pasta pigmentaria abajo descrita. Añadiendo agua completamente desionizada se ajusta la mezcla a un contenido sólido de un 12% (valor pH: 7,35; conductancia: 0,98 s . cm<sup>-1</sup>).

Después de agitar el baño durante la noche a temperatura ambiente, se agregan 10 partes de isodecanol. El baño se deposita

a 150 voltios sobre placas de acero fosfatadas con hierro, enjuagadas con cromato y secadas al calor. Después del recocido (20 minutos/180°C) se obtienen recubrimientos lisos, impecables (grosor de capa: 16,um) con un valor de corrosión (según la norma DIN 450 021) al cabo de 10 días de >0,5 mm y con buenas propiedades mecánicas.

#### Ejemplo 5

200,0 partes del componente A obtenido según el ejemplo 2 se hacen reaccionar durante 2 horas a 100°C con 100,0 partes del componente B abajo descrito en 22 partes de tolueno.

A continuación, se diluye la mezcla con 30 partes de metiletilcetona. El contenido sólido de la resina catódicamente depositable asciende a un 70,5%.

El componente B se prepara como sigue:

300,0 partes de dietilentriamina (largo exceso) se calientan a 70°C y a continuación se agrega gota a gota dentro de 1 hora una solución de 350,0 partes de un glicidiléter a partir de cardanol modificado con fenol que posee un valor epoxídico de 0,184 (p.ej. Dobekot E 4 de la casa Beck of India) en 100,0 partes de tolueno. A continuación, se elimina substancialmente el disolvente y la amina excesiva mediante destilación a alto vacío. Durante la destilación se hace aumentar la temperatura en el recipiente

de reacción gradualmente hasta alcanzar al final de la destilación una temperatura de 180°C que se mantiene 30 minutos. El producto semisólido un poco oscuro se elabora ulteriormente sin diluir.

5

El baño de barnizado se prepara mezclando 126,0 partes de la resina catódicamente depositable con 10,0 partes de un moncalcanol con una cadena de 12 hasta 14 átomos de carbono, 2,0 partes de dilaurato de estaño dibutílico, 1,5 partes de ácido acético y 103,0 partes de la siguiente preparación pigmentaria, acuosa: 50,0 partes de un aglutinante catódico protonado con 1,3 partes de ácido acético se diluyen con 180,0 partes de agua completamente desionizada y se mezclan con 34,0 partes de talco, 18,0 partes de dióxido de titanio y 8,1 partes de hollín; a continuación se muele en un molino de bolas hasta una finura de grano de  $>4, \mu\text{m}$ . La resina se destaca por un excelente poder humectante durante la trituration, la preparación tiene una excelente compatibilidad con pigmento. El baño de barnizado listo posee un contenido sólido de un 10%, un valor pH de 6,75 g una conductancia de 1,04 s .  $\text{cm}^{-1}$ .

20

Después de agitar durante 24 horas se introducen 10 partes de isodecanol en el baño. Cuando se deposita a 150 voltios sobre chapas de acero fosfatadas con cinc, enjuagadas con agua y secadas al aire (Bonder 127 W de la Metallgesellschaft) y se

25

recoce (20 minutos/180°C) se obtienen recubrimientos de un grosor de aprox. 18,um que poseen buenas propiedades mecánicas y anti-corrosivas. El ensayo de corrosión según la norma DIN 50 021 da al cabo de 15 días valores de menos de 2 mm.

5

#### Ejemplo 6

Para obtener un poliéterpoliol se agregan a 540 partes de glicol 100,0 partes de tolueno y 1,0 partes de eterato de trifluoruro bórico, 500,0 partes de un diglicidiléter obtenido a partir de 10 bisfenol A y epiclorhidrina a 100°C y en porciones de cada vez 50,0 partes cada 5 minutos. Se agita ulteriormente durante 1 hora. A continuación, se eliminan substancialmente los componentes volátiles al vacío de chorro de agua (temperatura interna de la preparación hacia el final de la destilación: 170 - 15 180°C). Después de agregar 370,0 partes de tolueno se introduce gota a gota a 90°C una mezcla 80/20 a partir de 300,0 partes de etilglicol y toluleno-diisocianato semibloqueado durante 90 minutos y se continúa agitando 3 horas a 120°C. En este estadio, el contenido en NCO del componente A es de 0,20%, el contenido 20 sólido después de diluido con 161,0 partes de tolueno asciende a un 71%.

El aglutinante catódicamente depositable se prepara haciendo reaccionar 200,0 partes del componente A con 100,0 partes de la poli- 25 amina abajo descrita (componente B) y 22,0 partes de tolueno

durante 3 horas a 110°C y diluyendo el producto con 30,0 partes de metiletilcetona. El contenido sólido de la resina asciende a 72,5%.

5 La poliamina arriba mencionada (componente B) se obtiene agregando a 412,0 partes de dietilentriamina a 70°C gota a gota 375,0 partes de un diglicidiléter obtenido a partir de bisfenol A y epiclorhidrina con un valor epoxídico de 0,5 y 50,0 partes de tolueno. La amina excesiva se elimina análogamente al ejemplo 5.

10

Se prepara un baño de inmersión protonando 143,0 partes de la resina catódicamente depositable con 2,5 partes de ácido acético y diluyendo con agua completamente desionizada a 1000 partes en volumen (valor pH: 7,7/30°C, conductancia: 1,4 s . cm<sup>-1</sup> a 30°C).

15

Después de agitar durante la noche a temperatura ambiente se deposita el baño sobre chapas de acero recubiertos con fosfato a 200 V/2 minutos. Una vez recocido (20 minutos a 180°C) se obtienen películas lisas, muy duras de un grosor de aprox. 13,um.

20

#### Ejemplo 7

En un reactor de 5 l se presentan 511,0 partes de dietilenglicol-dimetiléter y 323,7 partes de epiclorhidrina; bajo agitación se agregan 1064,0 partes de bisfenol A y se disuelve a 60°C.

25

Dentro de una hora se agrega gota a gota 336,0 partes de hidróxido de sodio al 50%. Ya que la reacción es fuertemente exotérmica es preciso enfriar bien.

- 5 Durante la adición de NaOH se deja subir la temperatura hasta 80°C. Terminada la adición, la preparación continúa reaccionando 1 hora a 100°C. A continuación, se introducen 140,0 partes de óxido de etileno, durante cuyo proceso se disminuye la temperatura a 80°C, y finalmente se hace reaccionar la preparación
- 10 ulteriormente durante 1 hora a 85 - 90°C. A continuación, se neutraliza con 50 ml de ácido clorhídrico conc. El agua se elimina agregando tolueno, la solución se filtra. El contenido sólido es de 55%.
- 15 A 950,0 partes de la solución arriba indicada se agrega gota a gota dentro de 1,5 horas a 90°C una mezcla de 257,5 partes de un toluileno-diisocianato semibloqueado con etilglicol y 296,5 partes de un toluileno-diisocianato semibloqueado con 2-etilhexanol y se agita ulteriormente durante 1 hora. Se diluye con
- 20 28,0 partes de tolueno. El contenido sólido de la solución del componente A asciende a 72,0%.

El aglutinante catódicamente depositable se prepara mezclando 195,0 partes del derivado de poliéterpoliol conteniendo grupos

25 isocianato bloqueados con 70,0 partes de una poliaminoamida

obtenida a partir de ácidos grasos "dímeros" y aminas con 300 grupos amino (p.ej. Versamid<sup>(R)</sup> 125 de la casa Schering AG), y haciendo reaccionar la mezcla durante 4 horas 15 minutos a 100°C. Luego se diluye con 30,0 partes de metiletilcetona. El contenido sólido es de un 69,0%.

Para la obtención del baño de electrobarnizado se protonan 145,0 partes del aglutinante con 2,5 partes de ácido acético y se diluye con agua completamente desionizada a 1000 partes en volumen (pH = 6,6; conductancia = 0,6 s . cm<sup>-1</sup>). Después de agitar durante la noche se deposita (280 voltios/2 minutos) sobre placas de acero fosfatados. Después del recocido a 180°C/20 minutos se obtienen recubrimientos uniformes de un grosor de 10,um.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

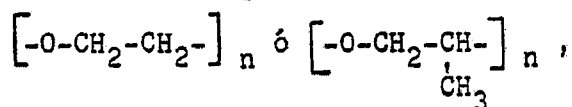
20

25

Reivindicaciones

1. Procedimiento para la obtención de aglutinantes de electro-recubrimiento por inmersión catódicamente depositables, y auto-reticulantes haciendo reaccionar poliéter-poliol que eventualmente contienen grupos tio con diisocianatos semibloqueados o poliisocianatos semibloqueados, caracterizado porque los productos de reacción conteniendo grupos isocianato bloqueados (A) se hacen reaccionar con una poliamina (B) cuyos grupos amino en caso dado están en parte presentes como grupos cetimina de tal forma que al menos un grupo amino de la poliamina (B) forme con un grupo isocianato bloqueado del producto de reacción (A) un grupo urea, y porque el producto de reacción auto-reticulante resultante de (A) y (B) se transforma de manera convencional mediante protonación con un ácido en una forma diluible con agua.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto de reacción (A) conteniendo grupos isocianato bloqueados se hace reaccionar con la poliamina en la relación ponderal de 9:1 hasta 2,5:7,5.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque los grupos amino primarios y/o secundarios y/o grupos cetimina contenidos en el producto de reacción auto-reticulante a partir de (A) y (B) ascienden a 20 hasta 200.

4. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque como poliéter-poliol se usa para la obtención del producto de reacción (A) un producto de reacción exento de grupos epoxídicos, y que consta de glicidiléteres de di o polifenoles y un compuesto de la fórmula general HXR, donde X representa -O-, -S-,



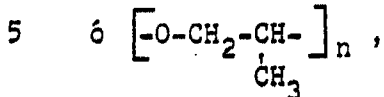
- n es un número entero de 1 hasta 3 y R representa un grupo alquilo con 1 hasta 12 átomos de carbono, o uno de los radicales -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH ó -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>3</sub>.

5. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque como poliéter-poliol para la obtención del producto de reacción (A) se usa el producto de reacción a partir de un difenol o polifenol conteniendo grupos éter con un compuesto monoepoxídico.

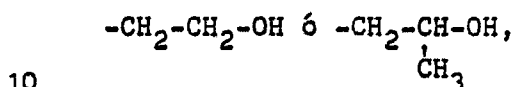
6. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque como poliéter-poliol para la obtención del producto de reacción (A) se usa un producto de reacción exento de grupos epoxídicos a partir de, como mínimo, un glicidiléter de un difenol o polifenol y cardanol.

7. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque para la obtención del producto de reacción (A) se usa un producto

exento de grupos epoxídicos a partir de glicidiléteres de alcoholes alifáticos, polivalentes, poliéteralcoholes o a partir de aceites de polibutadieno epoxidados y un compuesto de la fórmula general HXR, donde X representa -O-, -S-,  $[-O-CH_2-CH_2-]_n$



n es un número entero de 1 hasta 3 y R representa un grupo alquilo con 1 hasta 12 átomos de carbono, o uno de los radicales



y como poliamina (B) se usa un producto de reacción a partir de diglicidiléter a base de un fenol polivalente con una amina polivalente.

15 8. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque como poliéter-poliol para la obtención del producto de reacción (A) se usa un producto de reacción a partir de un alcohol tri hasta hexavalente y óxido de etileno u óxido de propileno.

20 9. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque para la obtención del producto de reacción (A) se usa un toluileno-diisocianato semibloqueado con un alcohol primario, secundario o terciario.

25 10. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque

para la obtención del producto de reacción (A) se usa un di o poliisocianato semibloqueado con un alquilenglicolmonoalquiléter con 1 hasta 3 grupos alquilenos.

- 5 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para la obtención del producto de reacción (A) se usa un di o poliisocianato semibloqueado cuyo agente de bloqueo consta parcialmente de un fenol, ftalimida, imidazol o cetoxima, haciendo reaccionar en caso dado, estos agentes de  
10 bloqueo después de la reacción de (A) con la poliamina (B) cuyos grupos amino en este caso están en parte presentes como grupos cetimina, con un compuesto epoxídico.
12. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque  
15 el producto de reacción (A) constituye un poliéter-poliol parcialmente esterificado con ácidos grasos insaturados, y que contiene grupos isocianatos bloqueados, así como eventualmente grupos tio, y cuyo radical de ácido graso en la reacción con la poliamina (B) es al menos parcialmente transferido bajo aminólisis y forma-  
20 ción de amida a la poliamina (B) o la parte que corresponde a la poliamina del producto de reacción de (A) y (B).
13. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque  
25 como poliamina (B) se usa un producto de reacción de una amina polivalente con el glicidiléter del cardanol y/o el diglicidil-

éter de un aducto fenólico del cardanol.

14. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque  
5 la poliamina (B) presenta 4 - 15 grupos amino primarios y/o secundarios.

15. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque  
10 la poliamina (B) contiene grupos olefinicamente insaturados y presenta un peso molecular de entre 100 y 5000.

16. Procedimiento para la obtención de aglutinantes de electro-recu-  
brimiento por inmersión, catódicamente depositables tal y como  
15 queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 39 páginas escritas a máquina por una  
sola cara.

20 BASF Aktiengesellschaft

29 OCT. 1970

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBU  
e. s. Firmador J. Suarez Diaz

25