



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 03 305 T2** 2006.04.13

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 425 354 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 03 305.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/28867**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 766 273.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 03/022941**

(86) PCT-Anmeldetag: **12.09.2002**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **20.03.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.06.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **16.03.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.04.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C09D 5/44** (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/80 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

950911 12.09.2001 US

(73) Patentinhaber:

**E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB

(72) Erfinder:

GAM, Allisa, Troy, US

(54) Bezeichnung: **KATHODISCHE ELEKTROLACKZUSAMMENSETZUNGEN, DIE ALS HÄRTUNGSMITTEL MIT HYDROXYL-CARBONATVERBINDUNGEN BLOCKIERTE ISOCYANATE ENTHALTEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

TECHNISCHER HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0001] Die Erfindung betrifft eine kathodische Elektrolackzusammensetzung und insbesondere eine kathodische Elektrolackzusammensetzung, die ein blockiertes Polyisocyanat-Vernetzungsmittel enthält, das den an der Überzugsschicht während der Aushärtung auftretenden Einbrennverlust wesentlich reduziert.

[0002] Die Beschichtung von elektrisch leitenden Substraten durch ein galvanisches Abscheidungsverfahren, auch als Elektrotauchbeschichtung bezeichnet, ist ein bekanntes und wichtiges industrielles Verfahren. Die galvanische Abscheidung von Grundiermitteln auf Kraftfahrzeug-Metallsubstraten wird in der Kraftfahrzeugindustrie weitverbreitet angewandt. Bei diesem Verfahren wird ein leitfähiger Gegenstand, wie z. B. eine Kraftfahrzeugkarosserie oder ein Kraftfahrzeugteil, in ein Bad einer Beschichtungszusammensetzung aus einer wässrigen Emulsion eines filmbildenden Polymers getaucht, und der Gegenstand wirkt als Elektrode in dem galvanischen Abscheidungsprozess. Ein elektrischer Strom wird zwischen dem Gegenstand und einer Gegenelektrode durchgeleitet, die sich in elektrischem Kontakt mit der Beschichtungszusammensetzung befindet, bis auf dem Gegenstand eine Beschichtung der gewünschten Dicke abgeschieden ist. In einem kathodischen Elektrotauchbeschichtungsverfahren ist der zu beschichtende Gegenstand die Kathode, und die Gegenelektrode ist die Anode.

[0003] Filmbildende Harzzusammensetzungen, die in dem Bad eines typischen kathodischen Elektrotauchbeschichtungsverfahrens verwendet werden, sind dem Fachmann gleichfalls bekannt. Diese Harze bestehen typischerweise aus Polyepoxidharzen, die kettenverlängert worden sind, wobei anschließend ein Addukt zum Einbau von Amingruppen in dem Harz gebildet wird. Amingruppen werden typischerweise durch eine Reaktion des Harzes mit einer Aminverbindung eingebaut. Diese Harze werden mit einem Vernetzungsmittel vermischt, gewöhnlich einem blockierten Polyisocyanat, und dann mit einer Säure neutralisiert, um eine Wasseremulsion zu bilden, die gewöhnlich als Stammemulsion bezeichnet wird.

[0004] Die Stammemulsion wird mit Pigmentpaste, Verlaufmitteln, Wasser und anderen Zusatzstoffen vermischt, wie z. B. einem Katalysator, um das Elektrotauchbeschichtungsbad zu bilden. Das Elektrotauchbeschichtungsbad wird in einen isolierten Behälter eingebracht, der die Anode enthält. Der zu beschichtende Gegenstand ist die Kathode und wird durch den Behälter transportiert, der das Elektrotauchbeschichtungsbad enthält. Die Dicke der Beschichtung, die auf den zu beschichtenden Gegenstand aufgebracht wird, ist eine Funktion der Badeigenschaften, der elektrischen Betriebseigenschaften des Behälters, der Tauchzeit und dergleichen.

[0005] Der entstehende beschichtete Gegenstand wird aus dem Bad entfernt und mit entionisiertem Wasser gespült. Die Beschichtung auf dem Gegenstand wird typischerweise in einem Ofen bei ausreichender Temperatur gehärtet, um einen vernetzten Überzug auf dem Gegenstand zu bilden. Die Gegenwart eines Katalysators verbessert die Vernetzung des Überzugs.

[0006] Kathodische Elektrolackzusammensetzungen, Harzzusammensetzungen, Beschichtungsbäder und kathodische Galvanisierverfahren werden offenbart in US-A-3922253 vom Jarabek et al., erteilt am 25. November 1975, US-A-4419467 von Wismer et al., erteilt am 6. Dezember 1983; US-A-4137140 von Belanger, erteilt am 30. Januar 1979, und US-A-4468307 von Wismer et al., erteilt am 25. August 1984.

[0007] Ein Nachteil, der mit den herkömmlichen Elektrolackzusammensetzungen verbunden ist, die blockierte Isocyanat-Vernetzungsmittel enthalten, besteht darin, dass sie während des Brennens Ausscheidungsverluste erleiden, bekannt als Einbrennverluste, die hauptsächlich auf die Verflüchtigung von Blockiermitteln zurückzuführen sind. Die Standardblockiermittel sind typischerweise Alkylalkohole oder Etheralkohole mit hohem Molekulargewicht, die während des Brennprozesses erhebliche Filmgewichtsverluste hervorrufen, die eine Reinigung der aus dem Ofen ausgetragenen Abluft notwendig machen und einen unerwünschten Verlust an Harzfeststoffen bilden. Zusätzlich können die beim Aushärten freigesetzten flüchtigen Blockiermittel andere schädliche Auswirkungen auf verschiedene Beschichtungseigenschaften verursachen, z. B. eine raue Oberfläche. US-A-4 615 779 von McCollum et al., erteilt am 7. Oktober 1986, zeigt die Verwendung von Alkohol-Blockiermitteln mit niedrigerem Molekulargewicht für das Polyisocyanat, um den Gewichtsverlust beim Erhitzen des Films zur Aushärtung zu vermindern. Derartige Blockiermittel können jedoch zu unerwünschten Filmdefekten führen. Daher besteht nach wie vor ein Bedarf zum Auffinden neuer blockierter Isocyanat-Vernetzungsmittel für kathodische Elektrolackzusammensetzungen, die für einen verminderten Einbrennverlust sorgen und dabei die gewünschten Beschichtungseigenschaften bewahren.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0008] Verbesserte wässrige kathodische Elektrolackzusammensetzung mit einem filmbildenden Bindemittel aus einem Epoxid-Amin-Addukt, einem blockierten Polyisocyanat-Vernetzungsmittel und einer organischen oder anorganischen Säure als Neutralisierungsmittel für das Epoxid-Amin-Addukt; wobei die Verbesserung in der Verwendung eines blockierten Polyisocyanat-Vernetzungsmittels besteht, das mindestens eine Isocyanatgruppe aufweist, die mit einer hydroxyfunktionellen cyclischen Carbonatverbindung blockiert ist.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0009] Die erfindungsgemäße Elektrolackzusammensetzung ist eine wässrige Zusammensetzung, vorzugsweise mit einem Feststoffgehalt von etwa 5–50 Gew.-%, aus einer Stammemulsion eines kathodischen filmbildenden Bindemittels, Zusatzstoffen, Pigmentdispersionsmittelharzen, Pigmenten und dergleichen und enthält gewöhnlich ein organisches Verlaufmittel.

[0010] Das filmbildende Bindemittel der Stammemulsion, die zur Bildung der erfindungsgemäßen kathodischen Elektrolackzusammensetzung eingesetzt wird, ist ein Epoxid-Amin-Addukt und ein neuartiges blockiertes Polyisocyanat-Vernetzungsmittel. Das Epoxid-Amin-Addukt wird gewöhnlich aus einem Epoxidharz gebildet, das vorzugsweise kettenverlängert und dann mit einem Amin zur Reaktion gebracht wird, um ein Addukt mit Amingruppen zu bilden, die anschließend mit einer Säure neutralisiert werden. Das Epoxid-Amin-Addukt wird gewöhnlich mit dem blockierten Polyisocyanat vermischt und dann mit einer Säure neutralisiert und in Wasser invertiert, um eine wässrige Emulsion zu bilden, die als Stammemulsion bezeichnet wird. Dann werden der Stammemulsion weitere Bestandteile zugesetzt, wie z. B. Pigment in Form einer Pigmentpaste, Verlaufmittel, Antikaraterbildungsmittel, Weichmacher, Antischaummittel, Benetzungsmittel, und andere Zusatzstoffe, wie z. B. ein Katalysator, zur Bildung einer industriellen Elektrolackzusammensetzung. Typische wässrige kathodische Elektrolackzusammensetzungen werden angegeben in US-A-5070149 von DeRoy et al., erteilt am 3. Dezember 1991, und den oben erwähnten US-Patentschriften US-A-3922253; 4419467; 4137140 und 4468307.

[0011] Der Vorteil der mit dem neuartigen blockierten Polyisocyanat-Vernetzungsmittel formulierten erfindungsgemäßen Elektrolackzusammensetzung ist, dass ein verminderter Einbrennverlust und begleitender Gewichtsverlust des Films bei der Aushärtung nach der galvanischen Abscheidung auftreten. Außerdem weist die Elektrolackzusammensetzung im Vergleich zu Elektrolackzusammensetzungen, die herkömmliche alkoholblockierte Polyisocyanat-Vernetzungsmittel enthalten, eine niedrigere Aushärtungstemperatur, eine bessere Kantenkorrosionsbeständigkeit und ein glatteres Aussehen auf.

[0012] Das Epoxid-Amin-Addukt der neuartigen Zusammensetzung wird aus einem Epoxidharz gebildet, das vorzugsweise kettenverlängert und dann mit einem Amin zur Reaktion gebracht wird. Das entstehende Epoxid-Amin-Addukt weist reaktive Hydroxyl-, Epoxy- und Amingruppen auf.

[0013] Das in dem Epoxid-Amin-Addukt verwendete Epoxidharz ist ein Poly-Epoxy-Hydroxy-Etherharz mit einem Epoxy-Äquivalentgewicht von etwa 100–2000.

[0014] Das Epoxy-Äquivalentgewicht ist das Harzgewicht in Gramm, das ein Grammäquivalent Epoxygruppen enthält.

[0015] Diese Epoxidharze können irgendein epoxy-hydroxy-haltiges Polymer mit einer 1,2-Epoxy-Äquivalenz von zwei oder mehr pro Molekül sein, das heißt, ein Polyepoxid, das im Mittel zwei oder mehr Epoxygruppen pro Molekül aufweist. Bevorzugt werden Polyglycidylether von cyclischen Polyolen. Besonders bevorzugt werden Polyglycidylether von mehrwertigen Phenolen, wie z. B. Bisphenol A. Diese Polyepoxide können durch Veretherung von mehrwertigen Phenolen mit Epihalogenhydrin oder Dihalogenhydrin, wie z. B. Epichlorhydrin oder Dichlorhydrin, in Gegenwart von Alkali erzeugt werden. Beispiele von mehrwertigen Phenolen sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)ethan, 2-Methyl-1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3-tertiärbutylphenyl)propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)ethan, Bis-(2-hydroxynaphthyl)methan, 1,5-Dihydroxy-3-naphthalin oder dergleichen.

[0016] Neben mehrwertigen Phenolen können andere cyclische Polyole bei der Herstellung der Polyglycidylether von cyclischen Polyolderivaten verwendet werden. Beispiele von anderen cyclischen Polyolen sind alicyclische Polyole, besonders cycloaliphatische Polyole, wie z. B. 1,2-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, 1,3-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol und hydriertes Bisphenol A.

[0017] Das Epoxidharz kann kettenverlängert werden, zum Beispiel mit einem der oben erwähnten mehrwertigen Phenole. Bevorzugte Kettenverlängerer sind Bisphenol A und ethoxyliertes Bisphenol A und vorzugsweise eine Kombination dieser Phenole. Außerdem können die Polyepoxide mit einem Polyether- oder Polyesterpolyol kettenverlängert werden, das die Fließfähigkeit und Koaleszenz verbessert. Typische verwendbare Kettenverlängerer sind Polyole, beispielsweise Polycaprolactondiole, wie etwa die von der Union Carbide Corporation beziehbare Tone 200®-Serie, und ethyloxyliertes Bisphenol A, wie z. B. SYNFAC 8009®, beziehbar von der Milliken Chemical Company.

[0018] Beispiele von Polyetherpolyolen und Bedingungen für die Kettenverlängerung werden in US-A-4468307 offenbart. Beispiele von Polyesterpolyolen für die Kettenverlängerung werden in Marchetti et al., US-A-4148772, erteilt am 10. April 1979, offenbart.

[0019] Typische Katalysatoren, die bei der Bildung dieser Polyepoxyhydroxyetherharze verwendet werden, sind tertiäre Amine, wie z. B. Dimethylbenzylamin, und metallorganische Komplexe, wie z. B. Triphenylphosphoniumiodid.

[0020] Ketimine und/oder sekundäre Amine und/oder primäre Amine können zum Abdecken verwendet werden, d. h. zur Reaktion mit den Epoxy-Endgruppen des Harzes, um das Epoxy-Amin-Addukt zu bilden. Ketimine werden durch Reaktion von Ketonen mit primären Aminen gebildet. Bei der Reaktion entstehendes Wasser wird entfernt, zum Beispiel durch azeotrope Destillation. Brauchbare Ketone sind unter anderem Dialkyl-, Diaryl- und Alkylarylketone mit 3–13 Kohlenstoffatomen. Konkrete Beispiele von Ketonen, die zur Bildung dieser Ketimine verwendet werden, sind unter anderem Aceton, Methylethylketon, Methyl-n-butylketon, Methylisobutylketon, Methylisoamylketon, Methylarylketon, Ethylisoamylketon, Ethylamylketon, Acetophenon und Benzophenon. Geeignete Diamine sind Ethylendiamin, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 4,9-Diaminodecan und 1,12-Diamin und dergleichen. Ein typischerweise verwendbares Ketimin ist Diketimin, d. h. das Ketimin von Diethylentriamin und Methylisobutylketon.

[0021] Typischerweise verwendbare primäre und sekundäre Amine, die zur Bildung des Epoxy-Amin-Addukts eingesetzt werden können, sind Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Isobutylamin, Benzylamin und dergleichen; und Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Dibutylamin und dergleichen. Alkanolamine werden bevorzugt, wie z. B. Ethanolamin, Methanolamin, Propanolamin und dergleichen; und Methyl ethanolamin, Ethylethanolamin, Phenylethanolamin, Diethanolamin und dergleichen. Weitere verwendbare Amine werden in der oben erwähnten US-A-4419467 offenbart.

[0022] Das kathodische Bindemittel der Elektrolackzusammensetzung enthält typischerweise etwa 20–80 Gew.-% des vorstehenden Epoxy-Amin-Addukts und entsprechend 80–20 Gew.-% des blockierten Isocyanats.

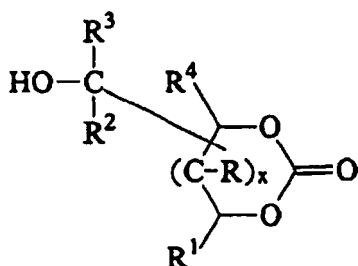
[0023] Die neuartigen blockierten Polyisocyanat-Vernetzungsmittel, die in der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung verwendet werden, sind organische Polyisocyanate, die zuvor mit Blockierungsmitteln zur Reaktion gebracht wurden, welche die Isocyanatfunktionalität blockieren, d. h. die Vernetzungsfunktionalität, die aber insgesamt nicht wesentlich zum Gewichtsverlust beitragen, wenn die Schicht zum Aushärten erhitzt wird.

[0024] Das blockierte Polyisocyanat-Vernetzungsmittel gemäß der vorliegenden Erfindung ist vorzugsweise vollständig blockiert oder abgedeckt, so dass praktisch keine freien Isocyanatgruppen übrig bleiben und das entstehende blockierte oder abgedeckte Isocyanat bei Raumtemperatur beständig gegen aktive Wasserstoffatome, aber bei erhöhten Temperaturen, gewöhnlich zwischen 90° und 200°C, reaktionsfähig mit aktivem Wasserstoff ist.

[0025] Die Polyisocyanate, die zur Bildung des Vernetzungsmittels eingesetzt werden, sind organische Polyisocyanate. Diese können geeignete aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Polyisocyanate sein. Diisocyanate werden im allgemeinen bevorzugt, obwohl auch höhere Polyisocyanate, wie z. B. Triisocyanate, verwendet werden können. Beispiele geeigneter aliphatischer Diisocyanate sind geradkettige aliphatische Diisocyanate, wie z. B. 1,4-Tetramethylendiisocyanat und 1,6-Hexamethylendiisocyanat und dergleichen. Außerdem können cycloaliphatische Diisocyanate verwendet werden. Beispiele sind unter anderem Isophorondiisocyanat und 4,4'-Methylen-bis-(cyclohexylisocyanat) und dergleichen. Beispiele geeigneter aromatischer Diisocyanate sind p-Phenylendiisocyanat, Methylendiphenyldiisocyanat, polymeres Methylendiphenyldiisocyanat und 2,4- oder 2,6-Toluoldiisocyanat und dergleichen. Beispiele einiger höherer Polyisocyanate, wie z. B. Triisocyanate, sind Methylentriphenyltriisocyanat, 1,3,5-Benzoltriisocyanat, 2,4,6-Toluoltriisocyanat, und dergleichen. Andere höhere Polyisocyanate, wie z. B. Isocyanat-Vorpolymere, können gleichfalls verwendet werden.

Diese werden aus einem organischen Polyisocyanat und einem Polyol gebildet. Jedes der oben erwähnten Polyisocyanate kann zusammen mit einem Polyol zur Bildung des Vorpolymers verwendet werden. Polyole, beispielsweise Trimethylolalkane wie etwa Trimethylolpropan oder -ethan, können eingesetzt werden. Polymere Polyole, wie z. B. Polycaprolactondiole und -triole, können gleichfalls verwendet werden. Aromatische Diisocyanate, wie z. B. Methylenbisphenyldiisocyanat, werden im allgemeinen besonders bevorzugt.

[0026] Das Blockierungsmittel für das Polyisocyanat ist ein Mittel, das nicht wesentlich zum Gewichtsverlust beiträgt, d. h. zum Einbrennverlust, wenn die Schicht zum Aushärten erhitzt wird. Beispiele derartiger Materialien sind hydroxyfunktionelle cyclische Carbonat-Monomere, die mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine cyclische Carbonatgruppe -pro Molekül enthalten. Diese Monomerverbindungen können durch Umesterung von cyclischen Alkylencarbonaten oder Dialkylencarbonaten mit Polyolen in Gegenwart geeigneter Katalysatoren erzeugt werden. Im Kontext der vorliegenden Erfindung sind als bevorzugte cyclische Carbonatverbindungen diejenigen aufzufassen, die entweder eine fünf- oder eine sechsgliedrige cyclische Carbonatgruppe enthalten. Typischerweise verwendbare hydroxyfunktionelle cyclische Carbonat-Monomerverbindungen, die zur Bildung des blockierten Isocyanat-Vernetzungsmittels verwendet werden können, haben die folgende allgemeine Formel:



wobei R, R¹, R², R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander unter H oder einer Alkylgruppe mit 1–12 Kohlenstoffatomen ausgewählt werden und x gleich 0–1 ist. Typischerweise verwendbare 5-gliedrige cyclische Carbonat-Monomere, die durch die obige Formel darstellbar sind, sind 1,3-Dioxolan-2-on-4-propanol (x = 0; R¹, R², R³, R⁴ = H); 1,3-Dioxolan-2-on-butanol (x = 0; R¹ = CH₃, R², R³, R⁴ = H), 1,3-Dioxolan-2-on-pentanol (x = 0; R¹ = C₂H₅, R², R³, R⁴ = H) und dergleichen. Typischerweise verwendbare cyclische Carbonat-Monomere mit 6-gliedrigem Ring sind (1,3-Dioxolan-2-on)-2-methyl-2-ethylpropanol (x = 1; R = CH₂H₅; R¹, R², R³, R⁴ = H), (1,3-Dioxolan-2-on)-2,2-diethylpropanol (x = 1; R = CH₂H₅; R¹ = CH₃, R², R³, R⁴ = H), (1,3-Dioxolan-2-on)-2,2-Dimethylpropanol (x = 1; R = CH₃; R¹ = CH₃, R², R³, R⁴ = H) und dergleichen. Ein fünfgliedriges cyclisches Carbonat, das eine 1,3-Dioxolan-2-on-Gruppe trägt, wie z. B. 1,3-Dioxolan-2-on-propanol, das gewöhnlich als Glycerincarbonat bezeichnet wird, wird im allgemeinen bevorzugt.

[0027] Die erfindungsgemäßen blockierten Polyisocyanate können mit diesen hydroxyfunktionellen cyclischen Carbonat-Monomeren vollständig blockiert werden, wie oben beschrieben, wobei im wesentlichen keine freien Isocyanatgruppen übrig bleiben. Bei der vorliegenden Erfindung wird jedoch im allgemeinen ein Gemisch von Blockierungsmitteln bevorzugt, so dass im Mittel nur eine der Isocyanatgruppen mit dem hydroxyfunktionellen cyclischen Carbonat-Monomer blockiert wird, und die übrigen Gruppen werden entweder mit Etheralkoholen, Alkylalkoholen, Oximen, Amiden oder mit irgendeiner Verbindung mit aktivem Wasserstoff blockiert, vorzugsweise mit einem niedermolekularen Ether- oder Alkylalkohol, der nicht wesentlich zum Gewichtsverlust beim Aushärten beiträgt. Typische Alkylalkohole sind aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Alkylmonoalkohole mit 1–20 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, zum Beispiel Methanol, Ethanol, n-Propanol, Butanol, 2-Ethylhexanol, Cyclohexanol, Cyclooctanol, Phenol, Pyridinol, Thiophenol, Cresol. Typische Etheralkohole sind Ethylenglycolmonoalkylether, Diethylenglycolmonoalkylether, Propylenglycolmonoalkylether oder Dipropylenglycolmonoalkylether mit einer Alkylgruppe mit 1–10 Kohlenstoffatomen, z.B.: Diethylenglycolmonobutylether, Ethylenglycolbutylether, Diethylenglycolmonomethylether, Ethylenglycolmethylether, Dipropylenglycolmonomethylether, Dipropylenglycolmonobutylether, Propylenglycolmonobutylether. Typische Oxime sind Methylethylketonoxim, Methylisobutylketonoxim, Methylisoamylketonoxim, Methyl-n-amylketonoxim, Cyclohexanonoxim, Diisobutylketonoxim. Typische Amide sind Caprolactam, Methylacetamid, Succinimid, Acetanilid. Ein bevorzugtes Gemisch von Blockierungsmitteln ist Glycerincarbonat und Propylenglycolmonomethylether.

[0028] Die neuartigen blockierten Polyisocyanat-Veretzungsmittel können, und werden vorzugsweise, durch schrittweise und gleichzeitige Reaktion des ausgewählten Polyisocyanats mit einer hydroxyfunktionellen cyclischen Carbonatverbindung und wahlweise, aber bevorzugt, mit einem zusätzlichen Blockierungsmittel hergestellt, wie oben beschrieben. Diese Reaktion kann bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels und eines geeigneten Katalysators ausgeführt werden. Eine bevorzugte Klasse blockierter Isocyanate, die

bei der vorliegenden Erfindung als Vernetzungsmittel einsetzbar sind, werden durch langsame Zugabe eines Gemischs aus einer hydroxyfunktionellen cyclischen Carbonatverbindung und Etheralkohol zu Polyisocyanat hergestellt, wobei die Reaktionstemperatur im allgemeinen bei 40°C bis 150°C gehalten wird, bis alle Isocyanatgruppen umgesetzt sind, wie durch Infrarotabtastung angezeigt wird. Vorzugsweise liegt das Molverhältnis von Isocyanat zu der hydroxyfunktionellen cyclischen Carbonatverbindung und Etheralkohol in der obigen Reaktion im Bereich von 1:0,05:1 bis 1:1:0,05. Die bevorzugte Reaktion wird vorzugsweise in Gegenwart eines geeigneten Katalysators ausgeführt, wie z. B. von Dibutylzinndilaurat, und außerdem in Gegenwart eines inerten Lösungsmittel, wie z. B. von Methylisobutylketon.

[0029] Das kathodische Bindemittel des Epoxy-Amin-Addukts und das blockierte Isocyanat sind die Haupt-Harzbestandteile in der Elektrolackzusammensetzung und sind gewöhnlich in Feststoffanteilen von etwa 30 bis 50 Gew.-% der Zusammensetzung vorhanden. Die basischen Gruppen (Amingruppen) des kathodischen Bindemittels werden mit einer Säure teilweise oder vollständig neutralisiert, um ein wasserlösliches Produkt zu bilden. Typische Säuren, die zur Neutralisierung des Epoxy-Amin-Addukts benutzt werden, um wasserdispergierbare kationische Gruppen zu bilden, sind Milchsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Sulfamidsäure, Alkansulfonsäuren, wie z. B. Methansulfonsäure, Ethylsulfonsäure, Propansulfonsäure und dergleichen. Alkansulfonsäuren werden im allgemeinen bevorzugt. Der Neutralisationsgrad ist von den Eigenschaften des in jedem einzelnen Fall verwendeten Bindemittels abhängig. Im allgemeinen wird genug Säure zugesetzt, um die resultierende Elektrolackzusammensetzung mit einem pH-Wert von etwa 5,5–8,0 bereitzustellen. Zur Bildung eines Elektrotauchbeschichtungsbades wird der Feststoffanteil der Elektrolackzusammensetzung im allgemeinen mit einem wässrigen Medium auf den gewünschten Badfeststoffanteil vermindert.

[0030] Neben den oben beschriebenen Bindemittelharz-Bestandteilen enthält die Elektrolackzusammensetzung gewöhnlich Pigment, das der Zusammensetzung in Form einer Pigmentpaste beigemischt wird. Die Pigmentpaste wird durch Vermahlen oder Dispergieren eines Pigments in einem Mahlvehikel zusammen mit einem Härtekatalysator und anderen wahlfreien Bestandteilen hergestellt, wie z. B. mit Antikraterbildungsmitteln, Benetzungsmitteln, Tensiden und Antischaummitteln. Es kann jedes dem Fachmann bekannte Pigmentmahlvehikel verwendet werden. Typischerweise erfolgt das Vermahlen unter Verwendung herkömmlicher, dem Fachmann bekannter Geräte, wie z. B. einer Eiger-Mühle, Dyno-Mühle oder Sandmühle. Nach dem Mahlen sollte die Teilchengröße des Pigments so klein wie praktisch möglich sein; im allgemeinen beträgt die Teilchengröße etwa 6–8, gemessen mit einem Grindometer nach Hegman.

[0031] Wichtig ist die Viskosität der Pigmentdispersion vor dem Anreiben oder Vermahlen. Typischerweise wird die gemäß ASTM D-2196 bestimmte Brookfield B-Viskosität benutzt. Die gewünschte Viskosität wird zwar mit den ausgewählten Komponenten variieren, liegt aber im allgemeinen im Bereich von 800 cP bis 1500 cP (0,8 Pa·s bis 1,5 Pa·s), um beim Vermahlen einen feinen Mahlgrad zu erzielen. Die Viskosität nimmt typischerweise beim Vermahlen zu und wird durch Verändern des vorhandenen Wasseranteils reguliert.

[0032] Pigmente, die bei der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, sind unter anderem Titandioxid, basisches Bleisilikat, Strontiumchromat, Ruß, Eisenoxid, Ton und dergleichen. Pigmente mit hoher spezifischer Oberfläche und hohem Ölaufnahmevermögen sollten wohlüberlegt eingesetzt werden, da diese eine unerwünschte Auswirkung auf die Koaleszenz und das Fließvermögen der galvanisch aufgetragenen Schicht haben können.

[0033] Das Gewichtsverhältnis Pigment: Bindemittel ist gleichfalls wichtig und sollte vorzugsweise weniger als 0,5:1, stärker bevorzugt weniger als 0,4:1 und gewöhnlich etwa 0,2 bis 0,4:1 betragen. Es hat sich gezeigt, dass höhere Pigment: Bindemittel-Verhältnisse die Koaleszenz und das Fließvermögen beeinträchtigen.

[0034] Die erfindungsgemäßen Elektrolackzusammensetzungen können wahlfreie Bestandteile enthalten, wie z. B. Benetzungsmittel, Tenside, Antischaummittel und dergleichen. Beispiele von Tensiden und Benetzungsmitteln sind unter anderem Alkylimidazoline, wie z. B. diejenigen, die von Ciba-Geigy Industrial Chemicals als Amine C[®] erhältlich sind, von Air Products and Chemicals beziehbare acetylenische Alkohole, wie Surfynol 104[®]. Wenn diese wahlfreien Bestandteile enthalten sind, machen sie 0,1 bis 20 Gew.-% der Bindemittelfeststoffe der Zusammensetzung aus.

[0035] Wahlweise können Weichmacher verwendet werden, um das Fließvermögen zu fördern. Beispiele verwendbarer Weichmacher sind hochsiedende, nicht mit Wasser mischbare Materialien, wie z. B. Ethylen- oder Propylenoxid-Addukte von Nonylphenolen oder Bisphenol A. Weichmacher werden gewöhnlich in Konzentrationen von etwa 0,1 bis 15 Gew.-% Harzfeststoffanteil eingesetzt.

[0036] In der Zusammensetzung sind gewöhnlich Härtekatalysatoren enthalten, wie z. B. Zinn. Beispiele sind Dibutylzinndilaurat und Dibutylzinnoxid. Bei Verwendung sind diese Verbindungen typischerweise in Anteilen von etwa 0,05 bis 1 Gew.-% Zinn enthalten, bezogen auf das Gewicht der gesamten Harzfeststoffe.

[0037] Die erfindungsgemäße Elektrolackzusammensetzung wird in einem wäßrigen Medium dispergiert. Der im Kontext der vorliegenden Erfindung gebrauchte Begriff "Dispersion" wird als zweiphasiges durchscheinendes oder opakes wässriges Harzbindemittelsystem angesehen, in dem sich das Bindemittel in der dispersen Phase und das Wasser in der kontinuierlichen bzw. zusammenhängenden Phase befindet. Der mittlere Teilchendurchmesser der Bindemittelphase beträgt etwa 0,1 bis 10 µm, vorzugsweise weniger als 5 µm. Die Konzentrationen des Bindemittels in dem wäßrigen Medium sind im allgemeinen nicht kritisch, aber gewöhnlich ist der größere Teil der wäßrigen Dispersion Wasser. Die wässrige Dispersion enthält gewöhnlich etwa 3 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% Bindemittelfeststoffe. Wässrige Bindemittelkonzentrate, die mit Wasser weiter verdünnbar sind, wenn sie einem Elektrotauchbeschichtungsbad zugesetzt werden, weisen im allgemeinen einen Feststoffanteil im Bereich von 10 bis 30 Gew.-% auf.

[0038] Neben Wasser enthält das wässrige Medium der kathodischen Elektrolackzusammensetzung ein Verlaufmittel. Brauchbare Verlaufmittel sind unter anderem Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Polyole und Ketone. Bevorzugte Verlaufmittel sind unter anderem Monobutyl- und Monoheptyl-ether von Ethylenglycol und Phenyl-ether von Propylenglycol. Der Anteil des Verlaufmittels ist nicht kritisch, liegt aber im allgemeinen zwischen 0,1 und 15 Gew.-%, vorzugsweise bei 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des wäßrigen Mediums.

[0039] Die erfindungsgemäße Elektrolackzusammensetzung wird in einem herkömmlichen kathodischen Elektrotauchbeschichtungsverfahren eingesetzt. Das Elektrotauchbecken enthält zwei elektrisch leitende Elektroden; die Anode, die Teil des Elektrotauchbeckens ist, und die Kathode, die das zu beschichtende Objekt ist, wie z. B. einer Kraftfahrzeugkarosserie oder ein Kraftfahrzeugteil. Bei Anlegen einer ausreichenden Spannung zwischen den beiden Elektroden wird eine fest haftende Schicht auf der Kathode abgeschieden. Die angelegten Spannungen können in Abhängigkeit vom Typ und der Dicke der Beschichtung sowie dem erforderlichen Umgriff (Gleichmäßigkeitsgrad der Kathode) variiert werden und können im Bereich von nur 1 Volt bis zu mehreren tausend Volt liegen. Typische angelegte Spannungen betragen 50–500 Volt. Die Stromdichte liegt gewöhnlich im Bereich von 0,54 bis 5,4 mA/cm² (0,5 bis 5 A/Fuß²) und nimmt während der Elektrotauchbeschichtung ab, was darauf schließen läßt, dass eine isolierende Schicht abgeschieden wird. Die Tauchzeit sollte ausreichen, um eine ausgehärtete Beschichtung von etwa 12,7–38,1 µm (0,5–1,5 Mil), vorzugsweise von 20,3–30,5 µm (0,8–1,2 Mil) Dicke zu erhalten. Mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung können die verschiedensten Substrate elektrotauchbeschichtet werden, wie z. B. Stahl, phosphatierter Stahl, verzinkter Stahl, Kupfer, Aluminium, Magnesium wird verschiedene mit einer elektrisch leitenden Beschichtung überzogene Kunststoffe.

[0040] Nach dem Aufbringen der Beschichtung durch Elektrotauchbeschichten wird diese durch Einbrennen bei erhöhten Temperaturen, wie z. B. bei 90–260°C, ausreichend lange Zeit ausgehärtet, typischerweise etwa 5 bis 30 Minuten, um die Beschichtung auszuhärten.

[0041] Die nachstehenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung. Alle Teile und Prozentangaben sind Gewichtsteile und Gewichtsprozent, falls nicht anders angegeben.

BEISPIELE

[0042] Es wurden die folgenden blockierten Polyisocyanate hergestellt, eins gemäß der vorliegenden Erfindung und das andere unter Verwendung herkömmlicher Blockiermittel, und dann wurden Stammemulsionen und Elektrolackzusammensetzungen daraus hergestellt, und die Eigenschaften dieser Zusammensetzungen wurden verglichen.

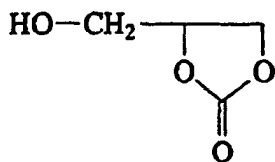
BEISPIEL 1

MIT GLYCERINCARBONAT/ETHERALKOHOL BLOCKIERTE POLYISOCYANAT-VERNETZUNGSHARZLÖSUNG

[0043] Eine mit Glycerincarbonat/Ether blockierte Polyisocyanat-Vernetzungsharzlösung wurde hergestellt, indem 381,66 Teile Mondur[®] MR (Methyldiphenyldiisocyanat), 127,22 Teile Methylisobutylketon und 0,11 Teile Dibutylzinndilaurat in einen geeigneten Reaktionsbehälter eingefüllt wurden, der mit einem Stickstoffeinlaß, einem Rührwerk und einer Heizquelle ausgestattet war, und unter einer trockenen Stickstoffschutzatmosphäre

auf 37°C erwärmt wurden. Ein Gemisch aus 187,94 Teilen Glycerincarbonat (Struktur siehe unten) und 130,29 Teilen Propylenglycolmonomethylether wurde langsam in den Reaktionsbehälter gegeben, während das Reaktionsgemisch unter 93°C gehalten wurde. Das entstehende Gemisch wurde auf 110°C gehalten, bis das Isocyanat umgesetzt war, wie durch Infrarotabtastung angezeigt. 7 Teile Butanol und 165,77 Teile Methylisobutylketon wurden dem Reaktionsgemisch zugesetzt. Die entstehende Harzlösung hatte einen Gehalt an nichtflüchtigen Bestandteilen von 70%.

Glycerincarbonat ($x = 0$; $R^1, R^2, R^3, R^4 = H$)



BEISPIEL 2

HERKÖMMLICHE, MIT ETHERALKOHOL BLOCKIERTE POLYISOCYANAT-VERNETZUNGSHARZLÖSUNG

[0044] Eine normale alkoholblockierte Polyisocyanat-Vernetzungsharzlösung wurde hergestellt, indem 317,14 Teile Mondur® MR (Methyldiphenyldiisocyanat), 105,71 Teile Methylisobutylketon und 0,06 Teile Dibutylzinndilaurat in einen geeigneten, wie oben ausgestatteten Reaktionsbehälter eingefüllt und unter einer Stickstoffschutzatmosphäre auf 37°C erwärmt wurden. Ein Gemisch aus 189,20 Teilen Propylenglycolmonomethylether und 13,24 Teilen Trimethylolpropan wurde langsam in den Reaktionsbehälter gegeben, während das Reaktionsgemisch unter 93°C gehalten wurde. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf 110°C gehalten, bis im wesentlichen das gesamte Isocyanat umgesetzt war, wie durch Infrarotabtastung angezeigt. Dann wurden 3,17 Teile Butanol und 64,33 Teile Methylisobutylketon zugesetzt. Die entstehende Harzlösung hatte einen Gehalt an nichtflüchtigen Bestandteilen von 75%.

BEISPIEL 3

HARZEMULSION VON KETTENVERLÄNGERTEM POLYEPOXID MIT GLYCERINCARBONAT-BLOCKIERTER POLYISOCYANAT-HARZLÖSUNG

[0045] Eine Polyepoxidharzlösung wurde hergestellt, indem die folgenden Bestandteile in einen geeigneten, wie oben ausgestatteten Reaktionsbehälter eingefüllt wurden: 512 Teile Epon® 828 (Epoxidharz von Diglycidylether von Bisphenol A mit einem Epoxy-Äquivalentgewicht von 188), 302 Teile Bisphenol A, 380 Teile ethoxyliertes Bisphenol A mit einem Hydroxyl-Äquivalentgewicht von 247 (Synfac® 8009), 89 Teile Xylol und 1 Teil Dimethylbenzylamin. Das entstehende Reaktionsgemisch wurde unter Stickstoffschutzatmosphäre auf 160°C erhitzt und eine Stunde auf dieser Temperatur gehalten. 2 Teile Dimethylbenzylamin wurden zugesetzt, und das Gemisch wurde auf 147°C gehalten, bis ein Epoxid-Äquivalentgewicht von 1050 erreicht wurde. Das Reaktionsgemisch wurde auf 149°C abgekühlt, und dann wurden 848 Teile mit Glycerincarbonat blockierte Polyisocyanat-Harzlösung (hergestellt in Beispiel 1) zugesetzt. Bei 170°C wurden 290 Teile Diketimin (Reaktionsprodukt von Diethylentriamin und Methylisobutylketon mit 73% nichtflüchtigen Bestandteilen) und 59 Teile Methyl ethanolamin zugesetzt. Das entstehende Gemisch wurde eine Stunde auf 120°C gehalten und dann in einem wäßrigen Medium aus 1213 Teilen entionisiertem Wasser und 126 Teilen Milchsäure (88% Milchsäure in entionisiertem Wasser) dispergiert. Es wurde mit 818 Teilen entionisiertem Wasser weiter verdünnt. Die Emulsion wurde weiter gerührt, bis das Methylisobutylketon verdampft war. Die entstehende Emulsion hatte einen Gehalt an nichtflüchtigen Bestandteilen von 38%.

BEISPIEL 4

HARZEMULSION VON KETTENVERLÄNGERTEM POLYEPOXID MIT HERKÖMMLICHER VERNETZUNGSHARZLÖSUNG

[0046] Eine Polyepoxidharzlösung wurde hergestellt, indem die folgenden Bestandteile in einen geeigneten, wie oben ausgestatteten Reaktionsbehälter eingefüllt wurden: 520 Teile Epon 828 (Epoxidharz von Diglycidylether von Bisphenol A mit einem Epoxy-Äquivalentgewicht von 188), 151 Teile Bisphenol A, 190 Teile ethoxyliertes Bisphenol A mit einem Hydroxyl-Äquivalentgewicht von 247 (Synfac® 8009), 44 Teile Xylol und 1 Teil

Dimethylbenzylamin. Das entstehende Reaktionsgemisch wurde unter Stickstoffschutzatmosphäre auf 160°C erhitzt und eine Stunde auf dieser Temperatur gehalten. 2 Teile Dimethylbenzylamin wurden zugesetzt, und das Gemisch wurde auf 147°C gehalten, bis ein Epoxy-Äquivalentgewicht von 1050 erreicht wurde. Das Reaktionsgemisch wurde auf 149°C abgekühlt, und dann wurden 797 Teile herkömmliche Vernetzungsharzlösung (hergestellt in Beispiel 2) zugesetzt. Bei 107°C wurden 58 Teile Diketimin (Reaktionsprodukt von Diethylentriamin und Methylisobutylketon mit 73% nichtflüchtigen Bestandteilen) und 48 Teile Methylethanolamin zugesetzt. Das entstehende Gemisch wurde eine Stunde auf 120°C gehalten und dann in einem wässrigen Medium aus 1335 Teilen entionisiertem Wasser und 61 Teilen Milchsäure (88% Milchsäure in entionisiertem Wasser) dispergiert. Es wurde weiter mit 825 Teilen entionisiertem Wasser verdünnt. Die Emulsion wurde weiter gerührt, bis das Methylisobutylketon verdampft war. Die entstehende Emulsion hatte einen Gehalt an nichtflüchtigen Bestandteilen von 38%.

BEISPIEL 5

QUATERNISIERUNGSMITTEL

[0047] Das Quaternisierungsmittel wurde unter einer Stickstoffschutzatmosphäre hergestellt, indem 87 Teile Dimethylethanolamin 320 Teilen mit 2-Ethylhexanol halbseitig abgeschlossenen Toluoldiisocyanat (PPG Industries) bei Raumtemperatur in einen Reaktionsbehälter gegeben wurden. Es trat eine exotherme Reaktion auf, und das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei 80°C gerührt. Dann wurden 118 Teile wässrige Milchsäurelösung (75% Gehalt an nichtflüchtigen Bestandteilen) und anschließend 39 Teile 2-Butoxyethanol zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde etwa eine Stunde unter ständigem Rühren auf 65°C gehalten, um das Quaternisierungsmittel zu bilden.

BEISPIEL 6

PIGMENTMAHLVEHIKEL

[0048] Das Pigmentmahlvehikel wurde hergestellt, indem 710 Teile Epon® 828 (Diglycidylether von Bisphenol A mit einem Epoxid-Äquivalentgewicht von 188) und 290 Teile Bisphenol A unter Stickstoffschutzatmosphäre in einen geeignet ausgestatteten Reaktionsbehälter eingefüllt und auf 150°C–160°C erhitzt wurden, um eine exotherme Reaktion auszulösen. Die exotherme Reaktion wurde etwa eine Stunde bei 150°C–160°C weitergeführt. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf 120°C abgekühlt, und 496 Teile mit 2-Ethylhexanol halbseitig abgeschlossenes Toluoldiisocyanat wurden zugesetzt. Die Temperatur des Reaktionsgemischs wurde eine Stunde auf 110°C–120°C gehalten, und anschließend wurden 1095 Teile 2-Butoxyethanol zugesetzt, das Reaktionsgemisch wurde dann auf 85°C–90°C abgekühlt, und dann wurden 71 Teile entionisiertes Wasser und anschließend 496 Teile Quaternisierungsmittel (hergestellt in Beispiel 5) zugesetzt. Die Temperatur des Reaktionsgemischs wurde auf 85°C–90°C gehalten, bis man eine Säurezahl von etwa 1 erhielt.

BEISPIEL 7

PIGMENTPASTE

[0049] Eine Pigmentpaste wurde hergestellt, indem die folgenden Bestandteile in einen geeigneten Mischbehälter gegeben und vermischt wurden, bis ein homogenes Gemisch entstand, und das entstehende Gemisch dann in eine Eiger-Mühle eingefüllt und gemahlen wurde, bis ein Hegman-Anzeigewert von mindestens 7 erreicht wurde.

	Gewichtsteile
Pigmentmahlvehikel (hergestellt in Beispiel 6)	597,29
entionisiertes Wasser	1140,97
Titandioxidpigment	835,66
Aluminiumsilicatpigment	246,81
Rußpigment	15,27
Dibutylzinnoxid	164,00
	<u>3000,00</u>

BEISPIEL 8

HERSTELLUNG VON ELEKTROTAUCHBESCHICHTUNGSBÄDERN I-II

	Gewichtsteile	
	Bad I	Bad II
Emulsion (hergestellt in Beispiel 3)	1503,08	-
Emulsion (hergestellt in Beispiel 4)	-	1503,08
emulsiertes Wasser	2013,49	2013,49
Pigmentpaste (hergestellt in Beispiel 7)	397,54	397,54
herkömmliches Antikraterbildungsmittel*	<u>85,89</u>	<u>85,89</u>
Summe	4000,00	4000,00

* Herkömmliches Antikraterbildungsmittel ist das Reaktionsprodukt von Jeffamine® D2000 und Epon® 1001-Epoxidharz.

[0050] Kationische Elektrotauchbeschichtungsbad I-II wurden durch Vermischen der obigen Bestandteile hergestellt. Jedes Bad wurde dann ultrafiltriert. Kaltgewalzte Platten aus phosphatiertem Stahl wurden in jedem Bad bei 240–280 Volt elektrotauchbeschichtet, um auf jeder Platte eine Schicht von 20,3–25,4 µm (0,8–0,9 Mil) Dicke zu erhalten. Die elektrotauchbeschichteten Platten wurden dann 10 Minuten bei einer Metalltemperatur von 182,2°C (360°F) eingebrannt. Für den Lösungsmittelbeständigkeitstest wurden die elektrotauchbeschichteten Platten statt dessen 10 Minuten bei einer Metalltemperatur von 165,6°C (330°F) eingebrannt.

[0051] An den oben hergestellten Platten wurden die Oberflächenrauigkeit unter Verwendung eines Taylor-Hobson Surtronic 3+-Profilometers, die Lösungsmittelbeständigkeit durch einen Standard-Abriebtest (20 doppelte Reibebewegungen mit einem in Methylethylketon getränkten Lappen), die Kantenkonosion und der Einbrennverlust getestet. Diese Tests hatten die folgenden Ergebnisse:

Eigenschaften	Ergebnisse	
	Bad I	Bad II
Oberflächenrauigkeit	0,2 µm (8 µZoll)	0,33 µm (13 µZoll)
Lösungsmittelbeständigkeit	kein Abrieb (gute Aushärtung)	stumpfes Aussehen (schlechte Aushärtung)
Einbrennverlust bei 182,2°C (360°F), 10 Minuten*	8%	12%
Kantenkorrosion (Anzahl der Rostflecken)	60-80	120-140

* Zur Bestimmung des prozentualen Einbrennverlusts während des Einbrennens wird als erster Schritt die Elektrotauchlackschicht auf zuvor gewogene Metallplatten aufgebracht, das restliche Wasser wird durch dreistündiges Erhitzen der Platten auf 105°C entfernt, und schließlich werden die Platten bei vorgeschriebener Temperatur über eine vorgeschriebene Zeit eingebrannt. Der prozentuale Einbrennverlust der Elektrotauchlackschicht wird dann durch die Gewichtsdivergenz der Elektrotauchlackschicht vor und nach dem Einbrennen, dividiert durch das Anfangsgewicht, bestimmt.

** Zur Messung der Kantenkonosionsbeständigkeit wurden Rasierklingen in Bad I und II elektrotauchbeschichtet und bei 182,2°C (360°F) Metalltemperatur 10 Minuten eingebrannt. Die Rasierklingen wurden dann 7 Tage lang einem Salzsprühnebel ausgesetzt. Die Anzahl der Rostflecken auf jeder Klinge wurde durch Betrachten unter dem Mikroskop gezählt.

[0052] Die obigen Ergebnisse zeigen, dass das Bad I, welches das mit Glycerincarbonat blockierte Polyisocyanat-Vernetzungsmittel enthielt, eine bessere Oberflächenglätte, bessere Kantenkonosion, hervorragende Vernetzung und einen besseren Einbrennverlust ergab als das Bad II, das herkömmliche Vernetzungsmittel enthielt.

Patentansprüche

1. Verbesserte wässrige kathodische Elektrolackzusammensetzung mit einem Bindemittel aus einem Ep-

oxid-Amin-Addukt, einem blockierten Polyisocyanat-Vernetzungsmittel und einer organischen oder anorganischen Säure als Neutralisierungsmittel für das Epoxid-Amin-Addukt; wobei die Verbesserung im Beimengen eines blockierten Polyisocyanat-Vernetzungsmittels besteht, das mindestens eine Isocyanatgruppe aufweist, die mit einer hydroxyfunktionellen cyclischen Carbonatverbindung blockiert ist.

2. Verbesserte Elektrolackzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das blockierte Polyisocyanat-Vernetzungsmittel mit einer hydroxyfunktionellen cyclischen Carbonatverbindung voll blockiert ist.

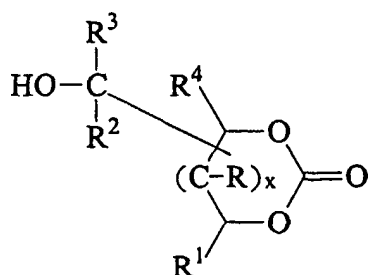
3. Verbesserte Elektrolackzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das blockierte Polyisocyanat im Mittel nur eine Isocyanatgruppe aufweist, die mit einer hydroxyfunktionellen cyclischen Carbonatverbindung blockiert ist.

4. Verbesserte Elektrolackzusammensetzung nach Anspruch 3, wobei die übrigen Isocyanatgruppen mit gesättigten Alkylalkoholen, Etheralkoholen, Oximen oder Amiden blockiert sind.

5. Verbesserte Elektrolackzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das blockierte Polyisocyanat-Vernetzungsmittel mit einer hydroxyfunktionellen cyclischen Carbonatverbindung teilblockiert ist, wobei die übrigen Isocyanatgruppen mit Blockiermitteln blockiert werden, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus gesättigten Alkylalkoholen, Etheralkoholen, Oximen und Amiden besteht.

6. Verbesserte Elektrolackzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Epoxid-Amin-Addukt Amine enthält, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus primären Aminen, sekundären Aminen und Ketaminen sowie deren Gemischen besteht.

7. Verbesserte Elektrolackzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das hydroxyfunktionelle cyclische Carbonat-Blockiermittel die allgemeine Formel



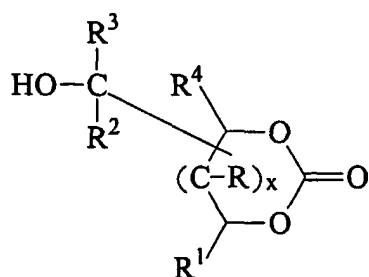
aufweist, wobei R, R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander unter H oder einer Alkylgruppe mit 1–12 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und x gleich 0–1 ist.

8. Verbesserte Elektrolackzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das hydroxyfunktionelle cyclische Carbonat-Blockiermittel Glycerincarbonat ist.

9. Verbesserte Elektrolackzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Epoxid-Addukt ein Polyepoxyhydroxyetherharz aufweist, das mit einem zweiwertigen Phenol gestreckt, mit einem Amin zur Reaktion gebracht und mit einer organischen oder anorganischen Säure neutralisiert wird.

10. Blockiertes Polyisocyanat-Vernetzungsmittel mit mindestens einer Isocyanatgruppe, die mit einer hydroxyfunktionellen cyclischen Carbonat-Monomerverbindung blockiert ist, während die übrigen Isocyanatgruppen mit einem Etheralkohol oder einem Alkylalkohol blockiert sind.

11. Blockiertes Polyisocyanat-Vernetzungsmittel nach Anspruch 8, wobei R¹ das Radikal eines cyclischen Carbonats mit der folgenden allgemeinen Formel ist:



wobei R, R¹, R², R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander unter H oder einer Alkylgruppe mit 1–12 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und x gleich 0–1 ist.

12. Verbessertes Verfahren zur Herstellung einer kathodischen Elektrolackzusammensetzung, mit den folgenden Schritten in beliebiger ausführbarer Reihenfolge:

Herstellen eines Epoxid-Amin-Addukts aus einem Epoxidharz, das mit einem zweiwertigen Phenol gestreckt und mit einem Amin zur Reaktion gebracht wird;

Herstellen eines blockierten Polyisocyanat-Vernetzungsmittels;

Vermischen des Epoxid-Amin-Addukts mit dem blockierten Polyisocyanat-Vernetzungsmittel;

Neutralisieren des Epoxid-Amin-Addukts mit einer organischen oder anorganischen Säure zur Bildung einer Emulsion;

Bildung einer Pigmentdispersion und Vermischen der Pigmentdispersion mit der neutralisierten Emulsion; wobei die Verbesserung in der Verwendung eines blockierten Polyisocyanat-Vernetzungsmittels in Schritt (b) besteht, das mindestens eine Isocyanatgruppe aufweist, die mit einer hydroxyfunktionellen cyclischen Carbonatverbindung blockiert ist.

13. Substrat, das mit der getrockneten und ausgehärteten Zusammensetzung nach Anspruch 1 elektrotauchlackiert ist.

14. Beschichtetes Substrat nach Anspruch 13, wobei das Substrat eine Pkw-Karosserie oder ein Pkw-Teil ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen