

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 166361 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 4515/85

(51) Int.Cl.5

C 09 D 5/44

(22) Indleveringsdag: 03 okt 1985

(41) Alm. tilgængelig: 05 apr 1986

(44) Fremlagt: 13 apr 1993

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 04 okt 1984 DE 3436345

(71) Ansøger: *Herberts Gesellschaft mit beschränkter Haftung; Christbusch 25; D-W-5600 Wuppertal 2, DE

(72) Opfinder: Hans-Peter *Patzschke; DE, Peter Wolfgang *Cerny; DE, Dietrich *Saatweber; DE, Georg Hans Ludwig *Hendrikx; DE, Karlheinz *Stransky; DE

(74) Fuldmægtig: Th. Ostenfeld Patentbureau A/S

(54) Vandigt elektrodyppelakovertræksmiddel og dets anvendelse til belægning af genstande

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

4515-85

Vandigt elektrodyppelakovertræksmiddel, der som bindemiddel indeholder

- (A) 95 til 50 vægt% udefra tværbundet organisk kunstharpiksbindemiddel indeholdende primære og/eller sekundære hydroxylgrupper og primære, sekundære og/eller tertiære aminogrupper og
- (B) 5 til 50 vægt% tværbindingsmiddelblanding af
 - (a) blokerede isocyanater og
 - (b) omestringsdygtige tværbindingsmidler med mere end to estergrupper og
- (C) evt. indtil 30 vægt% hydroxyfunktionelle harpikser, samt anvendelsen af dette elektrodyppelakovertræksmiddel til belægning af genstande, navnlig med elektrisk ledende overflade.

DK 166361 B

Den foreliggende opfindelse angår et fortrinsvis katodisk udskilleligt, vandigt elektrodyppelakovertræksmiddel, der indeholder et ved protonisering med syrer vandfortyndbart, organisk polymert bindemiddel indeholdende en organisk aminholdig polymer og tværbindingsmiddel samt katalysatorer for den termiske tværbinding og evt. pigmenter, fyldstoffer, korrosionsinhibitorer, sædvanlige lakhjælpemidler og i en mængde på indtil 20 vægt%, beregnet i forhold til den samlede vægt af overtræksmidlet, organiske opløsningsmidler. Opfindelsen angår også anvendelsen af et sådant overtræksmiddel til belægning af genstande med elektrisk ledende overflade. Disse genstande dyppes i badet af elektrodyppelakovertræksmidlet, og overtræksmidlet udskilles på den som katode tilkoblede genstand, der skal belægges, i et elektrisk felt.

Sådanne elektrodyppelakovertræksmidler anvendes i stor målestok. De betegnes også elektroforeselakker eller EC-lakker. Som EC-lakker med godt greb og meget god korrosionsbeskyttelse også på ikke-phosphateret blik anvendes i praksis i dag aminoepoxyharpikser, som fremstilles ud fra epoxyharpikser på basis af bisphenol A og aminer og/eller aminoalkoholer.

Den termiske tværbinding af disse bindemidler sker ved hjælp af forskellige fremgangsmåder, f.eks. ved omsætning med blokerede polyisocyanater (DE-A-20 57 799, DE-A-21 31 060, DE-A-22 52 536, DE-A-22 65 195, DE-A-23 63 074, DE-A-26 34 211) eller ved tilsætning af omeststringsdygtige tværbindingsmidler (EP-A-0 004 090, EP-A-0 012 463, EP-A-0 040 867, EP-A-0 066 859, EP-A-0 082 291, DE-A-31 03 642, DE-A-32 24 864, DE-A-33 15 469). Alt efter kundernes krav bliver ikke alle ønsker med hensyn til lakkens egenskaber derved opfyldt. Harpikssystemer med blokerede polyisocyanater har generelt den ulempe, at de ved de nødvendige høje hærdningstemperaturer har store indbrændingstab og derved forurener omgivelserne. Lavmolekylære alkoholer, såsom methanol eller ethanol kan ikke anvendes som maskeringsmiddel, da deres urethaner er stabile under ca. 250°C. Ved harpikser, som tværbindes ved omeststringsfremgangsmåden, iagttages der en for ringe vedhæftning og utilstrækkelig detergentbestandighed forbundet med stærk blæredannelse.

Ved fremstilling af farvebestandige tolagslakeringer af den art der anvendes til husgerådsindustrien, har begge systemer den uheldige egenskab at gulne stærkt ved indbrænding af dæklakken, når der derved må anvendes en højere indbrændingstemperatur, end hvad der er nødvendigt for grundingen på grund af spaltningsprodukter, der stammer fra grundingen.

Ofte frembringes der endog skyagtige farvetoneforandringer i dæklakken, som ødelægger det optimale udseende af dæklaget. Andre mindre gulnende bindemiddelsystemer ifølge den kendte teknik, som er baseret på amino-poly(meth)acrylharpiks eller aminopolyurethanharpiks har ikke hidtil ud-
5 vist det høje korrosionsbeskyttelsesniveau, som opnås inden for automob-
ilindustrien med aminoepoxyharpikser. Ved hjælp af de hidtil anvendte grundingsystemer er det på grund af deres egenskaber ikke muligt at op-
nå en god tolagslakering til dette anvendelsesformål samtidig med, at fyldstoffet kan spares.

10 Opfindelsen har som formål at tilvejebringe katodisk udskillelige, vandige elektrodyppelakovertræksmidler, som i forhold til de kendte overtræksmidler udviser forbedringer med hensyn til de ovenfor beskrevne ulemper.

Det har nu overraskende vist sig, at dette formål kan opfyldes ved,
15 at der som tværbindingmiddel ikke kun anvendes blokerede polyisocyanater eller omestringsdygtige tværbindingmidler, men blandinger af disse to tværbindingmidler i bestemte blandingsforhold.

Opfindelsen angår således vandige, fortrinsvis katodisk udskillelige elektrodyppelakovertræksmidler, der er af den i krav 1's indledning
20 angivne art, og som er ejendommelige ved det i krav 1's kendetegnende del angivne, samt deres anvendelse til belægning af genstande med elektrisk ledende overflader som angivet i patentkravene.

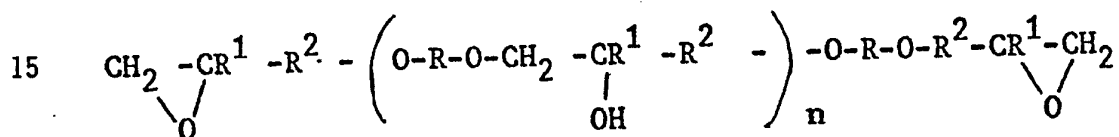
Som basisharpiks eller komponent (A) i bindemiddelblandingen kan anvendes inden for dette tekniske område kendte kunstharpiksbindemidler
25 indeholdende primære og/eller sekundære hydroxylgrupper og primære, sekundære og/eller tertiære aminogruupper, såsom aminoepoxyharpikser, aminopoly(meth)acrylatharpikser og/eller aminopolyurethanharpikser med et hydroxyltal på 50 til 500 (mg KOH/g fast harpiks), et amintal på 30 til 150 (mg KOH/g fast harpiks) og en middelmolmasse ($\bar{M}_n$) på 250 til
30 10.000. Til grundinger med højt korrosionsbeskyttelsesniveau foretrækkes det at anvende aminoepoxyharpikser.

Kunstharpiksbindemidlet (A) indeholder mindst en aminogruppe per molekyle. Den nedre grænse for amintallet skal fortrinsvis ligge på 45, særligt foretrukket på 70, medens den øvre grænse fortrinsvis skal ligge
35 på 120 og særligt foretrukket på 100. Hvis amintallet er for lavt, er opløseligheden for ringe, eller der opstår ved en for høj neutralisationsgrad for sure pH-værdier i udskillelsesbadene. Hvis amintallet er for højt, dannes der en dårligt vedhæftende film ved udskillelsen eller

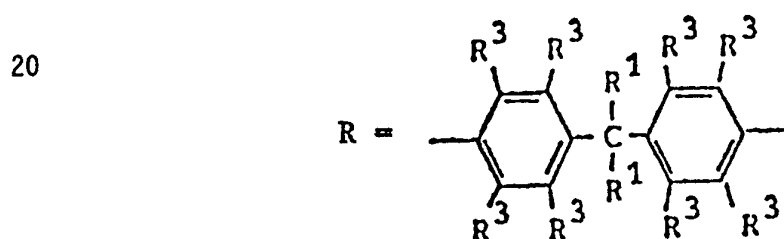
en blæret overflade.

Som eksempler på aminoepoxyharpikser kan nævnes omsætningsprodukter af epoxygruppelholdige harpikser med fortrinsvis endestillede epoxygrupper fra gruppen polyglycidylethere, polyglycidylestere, polyglycidylaminer og polyglycidyl(meth)acrylater med mættede og/eller umættede sekundære og/eller primære aminer eller aminoalkoholer. Disse kan ved alkylation være modificeret med mindst én primær og/eller sekundær hydroxylgruppe, med dialkylaminogruppen og/eller med en primær aminogruppe, som midlertidigt beskyttes ved ketimindannelse.

Hydroxylgruppelholdige aminoepoxyharpikser opnås hensigtsmæssigt ud fra polyglycidinethere med mindst én, fortrinsvis to, 1,2-epoxygrupper per molekyle. Ved polyglycidylethere forstås inden for opfindelsens rammer fortrinsvis sådanne polyglycidylethere, som har den almene formel



hvor



hvor

$\text{R}^1 = -\text{H}$ og/eller $-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$

$\text{R}^2 = -\left(\text{CR}_2^1\right)_m-$, fortrinsvis $-\text{CH}_2-$

$\text{R}^3 = -\text{R}^1$, halogen eller fortrinsvis $-\text{H}$

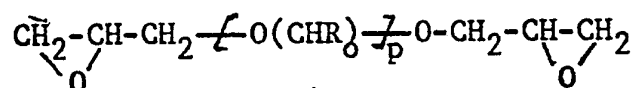
$n = 0$ til 8, fortrinsvis 1 til 6 og

$m = 1$ til 8, fortrinsvis 1

Disse polyglycidylethere har en middelmolmasse ($\bar{M}_n$) på ca. 300 til 5.000 og en epoxyækvivalentvægt på ca. 170 til 2.500. Sådanne harpikser er omsætningsprodukter af epichlorhydrin og dihydroxydiphenylmethan (bisphenol F) eller dihydroxy-diphenylpropan (bisphenol A) samt dihydroxybenzophenon eller dihydroxynaphthalen. Polyepoxider med egnet molekylvægt fremstilles enten ved valg af molforholdet mellem bisphenol og epichlorhydrin eller ved omsætning af den monomere diglycidylforbindelse med yderligere bisphenol.

Epoxyharpikserne kan være helt eller delvis hydreret eller anvendes i blandinger med forskellig struktur og molmasse. Således erstattes til elastificering en del af den beskrevne polyglycidylether med alifatisk polyglycidylether med formlen

5



hvor R = H eller en lavere, evt. med forskellige substituenters forsynet alkylrest, og o = 2 til 6, og p = 5 til 50. Eksempler er polypropylen-
 10 glycol eller polybutylenglycol med forskellig molekylvægt. De modifiserede epoxyharpikser kan også være omsat ved reaktion med langkædede polyalkoholer, såsom 1,6-hexandiol, neopentylglycol, bisethoxileret neopentylglycol, hydroxypivalinsyreneopentylglycolester og bis(hydroxymethyl)-cyclohexan, monoanhydro-pentaerytritol, samt polytetrahydrofurandi-
 15 ol, polycaprolactondiol, polycaprolactamdil eller polybutandiol i nærvær af egnede basiske eller sure katalysatorer, såsom borfluorid-amin-komplekser. Medens polyalkoholer med primære OH-grupper ved passende katalyse lader sig omsætte direkte med polyglycidylethere, omsættes sekundære OH-grupper først med diisocyanat. Det opnåede NCO-afsluttede reaktionsprodukt kan derefter uden vanskeligheder indbygges som bro mellem
 20 to molpolyglycidylethere under forøgelse af molekylvægten og funktionaliteten.

Amino-epoxyharpiksen kan også modificeres med mættede eller umættede polycarboxylsyre og/eller hydroxycarboxylsyre til sænkning af amin-
 25 tallet. Alifatiske, cycloalifatiske og/eller aromatiske polycarboxylsyre med forskellig kædelængde er f.eks. adipinsyre, sebacinsyre, fumarinsyre, isophthalsyre eller dimere fedtsyre. Som hydroxyalkylcarboxylsyre forstås mælkesyre, dimethylolpropionsyre og også carboxyl- og hydroxylgruppeholdige polyestere. Ved omsætning af overskydende polyglycidylether med lavere molekylvægt med polycarboxylsyre og/eller polyalkoholer opnås som mellemtrin modificerede polyglycidylethere, som så reagerer videre med aminer og/eller aminoalkoholer.

Der kan også anvendes heterocykliske polyepoxyforbindelser, såsom 1,3-diglycidyl-5,5-dimethylhydantoin, triglycidylisocyanurat eller di-
 35 epoxider af bisimider. En anden egnet kategori polyepoxider er polyglycidylethere af phenoliske novolakharpikser, hvorved funktionaliteten kan hæves fra to til ca. seks glycidylgrupper per molekyle. Ved defunktionalisering med langkædede alkylphenoler, såsom dodecylphenol kan der des-

uden indbygges elastificerende elementer. Der kan med fordel også anvendes polyglycidylestre af polycarboxylsyrer, såsom hexahydrophthalsyrediglycidylester, tetrahydrophthalsyrediglycidylester eller fumarsyrediglycidylester.

5 Indføringen af aminogruupperne sker enten ved addition af NH-reaktive forbindelser til epoxygruppen eller ved omsætning af grundharpiksens hydroxylgrupper med basiske monoisocyanater, som frembringes ved reaktion af aromatiske og/eller alifatiske og/eller cycloalifatiske di- eller polyisocyanater med dialkylaminoalkanol (jvf. DE-A-27 07 405).

10 Som NH-reaktive forbindelser anvendes primære monoalkylaminer, såsom dialkylaminoalkylamin og/eller fortrinsvis sekundære monoaminer, såsom dialkylamin, monoalkylhydroxyalkylamin eller dihydroxyalkylamin. Eksempler på anvendelige forbindelser er diethylamin, dimethylaminopropylamin, N-methylaminoethanol og diethanolamin. Ved anvendelse af primære
15 aminer, såsom octylamin, monoethanolamin, dimethylaminopropylamin, diethylaminoethylamin, dimethylaminoneopentylamin eller methoxypropylamin reagerer aminen med epoxygruppen med en til to epoxygrupper i afhængighed af de foreliggende støkiometriske forhold under molekylforstørrelse. Med sekundære diaminer indtræffer en kædeforlængelse. Som sekundære di-
20 aminer, fortrinsvis langkædede diaminer anvendes N,N'-dialkyldiaminoalkaner eller omsætningsprodukter af mættede glycidylethere eller -estre med primære diaminoalkaner, såsom additionsproduktet af 1,6-hexandiamin og 2 mol glycidylester af Versatic[®] syre. Det egnede antal hydroxylgrupper opstår herved dels automatisk ud fra epoxygrupperne ved addition
25 af de sekundære aminogruupper og kan dels styres ved tilsætning af hydroxylalkylaminer.

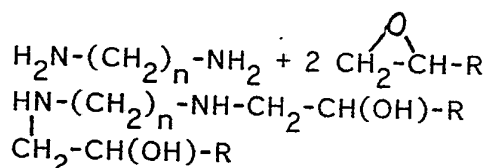
Molforholdene mellem epoxy- og aminogruppeholdige forbindelser skal vælges således, at der sikres fuldstændig indbygning af aminen, da der kan optræde gennembrudsagtige overfladefejl ved elektroforetisk belæg-
30 ning, dvs. at et lille overskud af epoxygrupper er fordelagtigt.

Alle aminer i blandingen med epoxygrupperne kan omsættes, eller der kan gås trinvis frem, dvs. at et eller flere basiske epoxygruppeholdige mellemprodukter kan fremstilles i forskellig rækkefølge. Aminernes reaktion begynder allerede ved stuetemperatur og er i almindelighed ekso-
35 term. For at nå en fuldstændig omsætning er det som regel nødvendigt periodeweis at hæve temperaturen til ca. 50 til 120°C. Den 1,2-epoxygruppeholdige harpiks opløses før tilsætningen af aminen i organiske opløsningsmidler, såsom xylene, methylisobutylketon, der senere må afdestille-

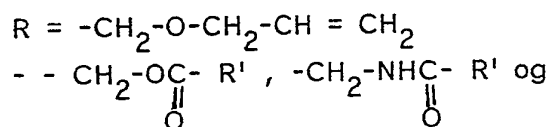
res før fortyndingen, eller i opløsningsmidler, såsom ethylenglycolmono-
ethylether, propylenglycolmonoethylether, diethylenglycoldimethylether
eller diacetonealkohol, som kan forblive i opløsningen. Med det formål
at fjerne overskydende amin anvendes evt. en tyndtlagsfordamper eller
5 foretages en vanddampdestillation.

Aminepoxyharpiksen i komponent (A) kan modificeres ved anvendelse
af tilsvarende mættede eller umættede forbindelser med henblik på at op-
nå optimale tekniske egenskaber. Umættede dobbeltbindinger indføres en-
ten direkte ved addition til epoxygruppen eller indirekte ved omsætning
10 af grundharpiksens hydroxylgrupper med umættede monoisocyanater, som op-
nås ved reaktion af aromatiske og/eller alifatiske og/eller cycloalifa-
tiske di- eller polyisocyanater med α, β -umættede monocarboxylsyre eller
tilsvarende carboxylsyreamider samt hydroxyalkyl(meth)acrylater eller
dicarboxylsyreestre af umættede alkoholer, såsom allylalkohol eller hy-
15 droxyalkyl(meth)acrylater og som beskrevet i DE-A-27 07 482. I denne
forbindelse udvælges forbindelser, som på grund af deres struktur giver
termisk stabile urethangrupper i molekylforbindelsen. Den direkte addi-
tion til epoxygrupperne kan f.eks. ske med diallylamin, umættede fedt-
amener eller umættede fedtsyrer. Indbygningen af umættede grupper kan
20 også ske via kædeforlængelsesmidlet. Således adderes umættede monoepoxi-
der til di- eller polyamider med mindst to primære aminogrupeer eller
mindst én primær og en sekundær aminogruppe, såsom 1,6-hexandiamin, 3-
amino-methylaminopropylamin, diethylentriamin, trimethylhexamethylendi-
amin og isophorondiamin efter skemaet

25



30 hvori



35 R' = umættet carbonhydridrest af monocarboxylsyre.

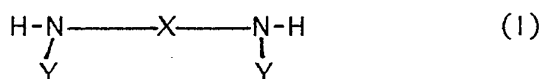
Som umættede monoepoxyforbindelser kan der herved som beskrevet i
DE-A-31 22 641 anvendes:

- a) Glycidylestre af lineære eller forgrenede, isoleret eller konjugeret umættede C_3 til C_{18} -monocarboxylsyrer,
 b) glycidylethere af lineære eller forgrenede, isoleret eller konjugeret umættede C_3 til C_{18} -monoalkoholer.

5

Væsentlige egenskabsforbedringer opnås ifølge DE-A-33 36 749, når aminepoxyharpiksmolekyler indbygget indeholder mindst én molekyelvægtsforøgende diamin med formlen

10



hvor Y betegner H eller $C_m H_{2m+1}$ ($m = 1$ til 8) eller en til defunktionalisering anvendt organisk rest, som dannes ved omsætning af den primære aminogruppe med monoepoxider, og X betegner en molekylgruppering med
 15 mindst én amid-, urinstof- og/eller urethangruppe, hvor disse grupper er bundet til nitrogenatomerne i formel (I) via alkylengrupper med 2 til 16 C-atomer.

En amidgruppeholdig diamin opnås ved kondensation af en aminocarboxylsyre med en primær diamin eller af 1 mol dicarboxylsyre med 2 mol diamin.
 20 En urinstofgruppeholdig diamin fremstilles ved addition af diaminoalkaner til polyisocyanater med mindst to isocyanatgrupper. Således kan 2 mol primær eller sekundær diamin eller 1 mol primær eller sekundær monoamin og 1 mol primær diamin omsættes med 1 mol diisocyanat.

For opfindelsen må der imidlertid fortsat være hydroxylgrupper til
 25 stede til de forskelligt forløbende tværbindingsreaktioner. Det i molekylet forekommende hydroxyltal (udtrykt i mg KOH per g fast harpiks) er afgørende for filmens tværbindingsevne. Det skal ligge over 50 og fortrinsvis over 100 og særligt foretrukket over 150. Den øvre grænse for hydroxyltallet ligger ved 400 og med fordel under 300. Hvis hydroxyltallet er for lavt, opstår der ved omestringen film, som fortsat er opløselige i organiske opløsningsmidler, såsom methylethylketon. Hvis derimod hydroxyltallet er for højt, bliver filmen for sprød og bliver evt. også hydrofil. I molekylet må der være mindst to tværbindingsdygtige, fortrinsvis primære hydroxylgrupper.

35 De for tværbindingsprocessen vigtige primære og/eller sekundære hydroxylgrupper kan andelsvis erstattes med primære og/eller sekundære aminogrunder. Indføringen af primære aminogrunder i harpiksgrundlegemet sker fortrinsvis ved omsætning af mindst én fortrinsvis mindst to epoxy-

grupper per molekyle harpiks indeholdende disse med en amino- og/eller hydroxylgruppeholdig ketimin og/eller aldimin og/eller polyamin. Ved de foretrukne ketiminer drejer det sig om omsætningsprodukter af ketoner og alkylaminer indeholdende sekundære aminogru-
5 ton og diethylentriamin.

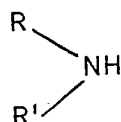
Ketiminerne fremstilles efter kendte fremgangsmåder ved vandfraspaltning fra de tilsvarende polyaminer med den almene struktur $R-NH-R-NH_2$ eller de tilsvarende aminoalkoholer med den almene struktur $HO-R-NH_2$ og de egnede alifatiske ketoner, såsom diethylketon, methylisobutylke-
10 ton, ethyl-n-propylketon eller cyclopentanon, cyclohexanon, acetophenon osv. Reaktionsbetingelserne (reaktionstemperatur, valg af opløsningsmiddel) må styres således, at der ikke bliver nogen ketiminbindingsødelæggende stoffer, såsom vand i reaktionsproduktet.

Ketiminene beskytter de primære aminogru-
15 pper på en sådan måde (jvf. US-A-3 523 925), at de via en yderligere funktionel gruppe, f.eks. en hydroxylgruppe eller fortrinsvis en sekundær aminogruppe, uden vanskeligheder kan omsættes med epoxygrundharpiksen. Ved valget af molforholdene af de anvendte komponenter må det sikres, at der ikke bliver nogen uomsat lavmolekylær amin tilbage i aflejringen, da der ellers vil optræ-
20 de gennembrudsagtige overfladefejl ved elektroforetisk belægning. Reaktionen mellem polyaminoketiminens sekundære aminogruppe og epoxygruppen begynder allerede ved stuetemperatur og er i almindelighed eksoterm. For at opnå en fuldstændig omsætning er det som regel nødvendigt i perioder at hæve temperaturen til 50 til 120°C.

Amino-poly(meth)acrylatharpikser fremstilles ifølge den kendte teknik, som beskrevet i DE-A-15 46 854 eller DE-A-23 25 177, f.eks. ud fra blandinger af forskellige umættede monomerer, såsom (meth)acrylsyre-
25 estre, vinyl(alkyl)benzener, hydroxyalkyl(meth)acrylsyreestre eller hydroxyalkyl(meth)acrylamider og andre umættede monomerer, som enten indeholder basiske nitrogenatomer, eller i hvilke der ved kemisk omsætning kan indføres et sådant basisk nitrogenatom. Som umættede N-gruppeholdige monomerer anvendes f.eks. N-dialkyl- eller N-monoalkyl-aminoalkyl(meth)-
30 acrylsyreestre, N-dialkyl- eller N-monoalkyl-aminoalkyl(meth)acrylamider eller vinylgruppeholdige heterocykliske forbindelser med et eller flere
35 basiske nitrogenatomer.

Ved en anden foretrukket fremgangsmåde indpolymeriseres epoxygruppeholdige monoethylenisk umættede monomerer i copolymeren. Derefter omsættes der med overskud af primære og/eller sekundære monoaminer og/el-

ler monoaminoalkoholer, hvorefter aminoverskuddet afdestilleres. Denne fremgangsmåde er beskrevet i enkeltheder i vesttysk patentansøgning P 34 36 346.7-44 (DE-A-34 36 346) med benævnelsen "Fremdvernetzendes, epoxidgruppenfreies Amino-Poly(meth)acrylatharz, Verfahren zu seiner Herstellung, dessen Verwendung, es enthaltendes KTL-Bad und dessen Verwendung zum Beschichten von Gegenständen", der er indleveret den 4. oktober, 1984. Som epoxygruppeholdige monomerer kan anvendes glycidylestre af (meth)acrylsyre, malein- og/eller fumarsyre, glycidylethere af umættede alkoholer, såsom vinyl- og/eller allylalkohol, glycidylforbindelser af (meth)acrylamid, malein- og/eller fumarsyrediamid eller maleinimid. Som sekundære aminer til denne omsætning er sekundære aminer med formelen



15

hvor $\text{R} = -\text{H}$, $-\text{CH}_3$ eller $-\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}' = -\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ eller $-\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{OH}$ og $n = 1$ til 3 særligt hensigtsmæssige. Godt opløselige ED-bade med høj pH-værdi opnås ved anvendelse af dimethylamin, diethylamin, methylethylamin eller N-methyl-aminoethanol.

20 Aminopoly(meth)acrylatharpikserne indeholder mindst én aminogruppe, fortrinsvis tertiær aminogruppe, per molekyle og mindst én hydroxylgruppe, fortrinsvis mindst 2 hydroxylgrupper per molekyle ved en middelmolekylmasse ($\bar{M}_n$) på 600 til 10.000.

Aminopolyurethan- eller urinstofharpikser, som ud over hydroxylgrupper indeholder tertiære aminogruyper, er f.eks. beskrevet i DE-A-33 33 834. De fremstilles ud fra polyisocyanater med mindst to NCO-grupper per molekyle, som omsættes med polyalkoholer, polyaminer og/eller aminopolyalkoholer. Der anvendes alifatiske, cycloalifatiske og/eller aromatiske polyisocyanater og isocyanatgruppeholdige modifikationer af disse, som også omtales senere i forbindelse med fremstillingen af tværbindingssmidler. De hydroxylgruppeholdige forbindelser anvendes i et sådant overskud i forhold til NCO-grupperne, at der i slutproduktet fås et hydroxyltal på 50 til 400. De tjener her dels til indføring af tværbindingssdygtige grupper og dels til forstørrelse af molekylet. Eksempler herpå er neopentylglycol, trimethylopropan, glycerin, pentaerytritol og højeremolekylære polyoler, såsom polyether-, polyester- og/eller polycaprolactonpolyoler. Til forstørrelsen af molekylet kan også anvendes primære og/eller sekundære N,N'-diaminoalkaner eller primære N-aminoalkano-

ler eller N-alkylaminoalkanoler, såsom 1,6-hexandiamin, ethanolamin og N-methyl-ethanolamin. Til indføring af aminogrupperne anvendes tertiære aminogrupper, som enten omsættes med isocyanatgrupperne via yderligere tilstedeværende Zerewitinoffreaktive aminogrupper eller via hydroxyl-

5 grupper. Eksempler herpå er N,N-dimethylaminoethanol, N-methyldiethanolamin, triethanolamin, N,N-diethylaminoethylamin og N,N-dimethylaminopropylamin. Aminopolyurethan- eller -urinstofharpikser indeholder mindst én aminogruppe, fortrinsvis tertiær aminogruppe og mindst to hydroxylgrupper per molekyle ved en middelmolmasse ($\bar{M}_n$) på ca. 500 til 20.000,

10 specielt 1.000 til 5.000. Enkeltkomponenterne kan omsættes i blanding med polyisocyanatet eller kan fremstilles trinvis i ønsket rækkefølge via et eller flere mellemprodukter, der fortsat indeholder isocyanatgrupper. Et mellemprodukt, der indeholder tertiære aminogrupper og NCO-grupper omsættes fortrinsvis i et andet reaktionstrin med et sådant

15 overskud af polyhydroxylforbindelser, at alle NCO-grupper reagerer, og det ønskede hydroxyltal derved opnås.

De i det foranstående beskrevne ikke-selvtværbindende aminogruppeholdige kunstharpiksbindemidler (A) anvendes sammen med tværbindingsmiddelblandinger, som i det efterfølgende betegnes komponent (B). Ifølge

20 den kendte teknik anvendes der herved til 50 til 95 vægt% kunstharpiksbindemiddel (A), 50 til 5 vægt% tværbindingsmiddel beregnet i forhold til harpiksfaststoffet. Det foretrukne blandingsforhold mellem komponent (A) og (B) ligger mellem 90 til 10 og 60 til 40, og det bestemmes empirisk ud fra de optimalt opnåelige anvendelsestekniske egenskaber ved den

25 pågældende indbrændingstemperatur. Det har overraskende vist sig, at der ved anvendelse af blandinger af blokerede polyisocyanater og harpikser med omestringsdygtige estergrupper i blandingsforholdet 1:20 til 20:1 opnås specielle egenskabseffekter, som ikke kunne forventes ud fra de enkelte komponenter. Der anvendes hensigtsmæssigt en blanding af 5 til

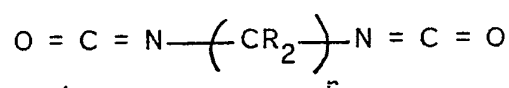
30 95 vægt% blokeret polyisocyanat og 95 til 5 vægt% omestringsdygtigt tværbindingsmiddel beregnet ud fra summen af tværbindingsmidlet og harpiksfaststoffet. Særlig fordelagtigt er et blandingsforhold mellem blokeret polyisocyanat og omestringsdygtigt tværbindingsmiddel på 1:4 til 4:1, ganske særligt fordelagtigt på 1:2 til 2:1. Tværbindingsmidlet har

35 hensigtsmæssigt en middelmolmasse ($\bar{M}_n$) på ca. 250 til 5.000, specielt 500 til 3.000.

De blokerede polyisocyanater fremstilles ved, at man omsætter et multifunktionelt isocyanat med mindst én støkiometrisk mængde af en mo-

5 nofunktionel, aktivt hydrogenholdig (Zerewitinoffreaktion) forbindelse,
 idet der evt. kan tilsættes basiske katalysatorer, såsom tertiære aminer
 eller metallsalte, dibutyltindilaurat eller tinocatoat. Det opnåede reak-
 tionsprodukt omsættes ved opvarmningen med hydroxylgrupperne i kunsthår-
 10 piksbindemidlet (A), hvorved beskyttelsesgruppen igen fraspaltes. Som
 beskyttelsesgrupper egner sådanne grupper sig, som fraspaltes ved ind-
 brændingstemperaturer på mindre end 210°C, fortrinsvis mindre end 190°C,
 særlig foretrukket mindre end 180°C, men over 110°C, fortrinsvis over
 140°C og særlig foretrukket over 150°C. Midler, som blokerer isocyanat-
 15 terne indeholder kun én enkelt amin-, amid-, lactam-, thiol- eller hy-
 droxylgruppe. F.eks. har alifatiske eller cycloalifatiske alkoholer, så-
 som 2-ethylhexanol, dialkylaminoalkoholer, såsom dimethylaminoethanol,
 phenoler, såsom cresol, oximer, såsom methylethylketoxim, lactamer, så-
 som ε-caprolactam, imider, såsom phthalimid, malonsyre- eller eddikesy-
 20 reester vist sig egnede.

Som typiske multifunktionelle isocyanater er alifatiske, cycloali-
 fatiske og/eller aromatiske polyisocyanater med mindst to isocyanatgrup-
 per per molekyle egnede. Eksempler herpå er isomerer eller blandinger af
 isomerer af toluendiisocyanat, toluentriisocyanat, 4,4'-diphenylmethan-
 25 diisocyanat, diphenyltetraisocyanat og/eller naphthyltetraisocyanat samt
 deres hydreringsprodukter, såsom dicyclohexylmethan-diisocyanat. Fore-
 trukne alifatiske isocyanater er forbindelser med formlen



25 hvori r er et helt tal fra 3 til 12, navnlig 6 til 8 og R, der kan være
 ens eller forskellig, betegner hydrogen eller en lavere alkylrest med 1
 til 8 C-atomer, fortrinsvis 1 eller 2 C-atomer. Eksempler herpå er hexa-
 methylendiisocyanat, 1,6-diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan og isophoron-
 30 diisocyanat.

Blandede alifatiske/aromatiske forbindelser er også egnede. Som
 triisocyanater har de produkter vist sig egnede, som fremstilles ved
 trimerisering eller oligomerisering af diisocyanater eller polyisocyana-
 ter og forbindelser indeholdende polyfunktionelle OH- eller NH-grupper.
 35 Hertil hører f.eks. biuretet af hexamethylendiisocyanat og vand, isocya-
 nuratet af hexamethylendiisocyanat eller additionsforbindelsen af tolu-
 endiisocyanat og trimethylolpropan. En molekylforstørrelse kan også ske
 ved reaktion med polyalkoholer indeholdende tertiære aminogrupper, såsom

N-methyl-diethanolamin, triethanolamin eller polyaminer indeholdende tertiære aminogrupper, såsom 3-(methyl)-3-(2-aminoethyl)-aminopropylamin. For at forbedre opløseligheden kan der desuden anvendes kædeafbrydende N-dialkyl-aminoalkoholer, såsom dimethyl-aminoethanol eller N,N-dialkyl-alkylendiaminer, såsom dimethylaminopropylamin eller N,N-diethyl-N'-methyl-1,3-ethandiamin. Isocyanatholdige præpolymerer på basis af polyglycolethere, polyesterpolyoler, polyetherpolyoler, polycaprolactonpolyoler og/eller polycaprolactampolyoler kan ligeledes anvendes med fordel. Vinylpolymerisater, som ud over isocyanatgrupper ud fra f.eks. cyanatoethyl(meth)acrylat som comonomerer også indeholder alkyl(meth)-acrylater og/eller (alkyl)-vinylbenzener kan også anvendes. For at kunne fremstille lakker, der kun gulner svagt, foretrækkes alifatiske og cycloalifatiske polyisocyanater.

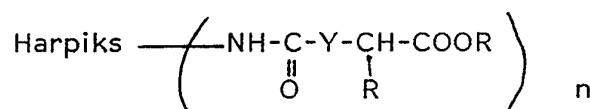
Harpikserne med omestringsdygtige estergrupper indeholder endestillede eller sidestillede forestrerede carboxylgrupper, som i vid udstrækning er stabile i neutralt, vandigt medium, men i det basiske medium i den udskilte film reagerer med et eller flere hydroxyl- og/eller aminogruppeholdige kunstharpiksbindemidler (komponent A) ved temperaturer over ca. 140°C. Herved forestres henholdsvis amideres de omestringsdygtige estergrupper med hydroxylgrupperne eller de reaktive NH-grupper i kunstharpiksbindemidlet (A) under fraspaltning af de mere flygtige "alkoholiske beskyttelsesgrupper". I det væsentlige skal alle endestillede eller sidestillede carboxylgrupper forestres med alkoholer, som er flygtige under indbrændingsbetingelserne. For at undgå en vandring af polyesterens mod anoden må der drages omsorg for, at den har et syretal under 20, fortrinsvis under 10 og særlig foretrukket under 3.

Esterens reaktivitet øges ved passende kemisk opbygning, f.eks. ved forøgelse af carboxylgruppens elektrophile aktivitet eller ved en negativ induktiv virkning på alkoholgruppen.

I stand til omestring er primære, sekundære og tertiære carboxylgrupper. På grund af deres højere reaktivitet foretrækkes primære carboxylgrupper.

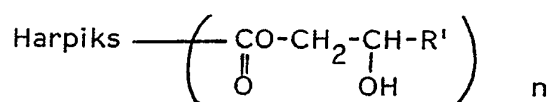
Omestringen understøttes af flygtigheden af lavere lineære eller forgrenede primære monoalkoholer eller af 1,2-glycoler, som evt. er substitueret med ether- eller estergrupper. Jo mere lavmolekylære alkoholerne, som fraspaltes ved omestringen, er, jo lavere er spaltningstabiliteten. Methanol og ethanol foretrækkes specielt. I litteraturen beskrives en række estergruppeholdige tværbindingsmidler, som anvendes til omest-

ring med OH-grupper og/eller omamidering med NH_2 -grupper, f.eks. beskrives i EP-A-0-004 090 polyurethanestre, der som omeststringsdygtige grupper indeholder hydroxyalkylestergrupper, såsom mælkesyreester- eller aminoalkylestergrupper. Tværbindingsmidlet har omtrent følgende almene struktur



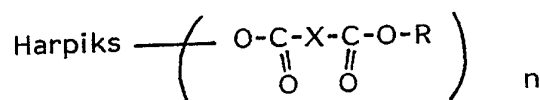
hvor n er mindst 2 og fortrinsvis har en værdi på 3 til 10, Y enten betegner -O- eller -NH-, og R betegner en ligekædet eller forgrenet alkylrest med 1 til 8, fortrinsvis 1 eller 2 C-atomer.

Et andet tværbindingsmiddel kan være en carboxylgruppeholdig polyester, hvis carboxylgrupper er blokeret med evt. substituerede 1,2-glycoler under dannelse af β -hydroxyforbindelser:



De anvendte 1,2-glycoler er hensigtsmæssigt substitueret med mættede eller umættede alkyl-, ether-, ester- eller amidgrupper, dvs. at R' står for -H, -R, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{-O-R}$, $-\text{CH}_2\text{-OC-R}$, $-\text{CH}_2\text{NHC-R}$, hvor n er mindst 2 og fortrinsvis har en værdi på 3 til 10. R er en lineær eller forgrenet alkylgruppe med 1 til 15 C-atomer. Sådanne tværbindingsmidler beskrives i EP-A-012 463 og DE-A-31 03 642, f.eks. som reaktionsprodukt af trimellitsyreanhydrid med Cardura E[®], glycidylesteren af Versatic[®] syre.

Andre tværbindingsmidler fremstilles ved omestring af dicarboxylsyrealkylestre med polyalkoholer. Harpikser med følgende almene formel

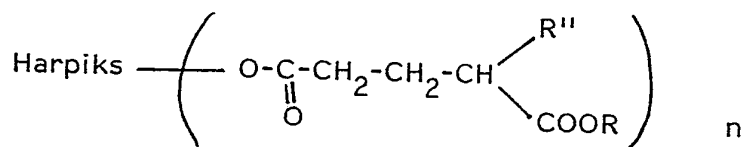


hvor n er mindst 2 og fortrinsvis har en værdi fra 3 til 10, X betegner en $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ eller $-\text{CH=CH}-$ gruppe, og R betegner en ligekædet eller forgrenet alkylrest med 1 til 8, fortrinsvis 1 eller 2 C-atomer har vist sig særligt reaktive. I det simpleste tilfælde er dette tværbindingsmiddel et reaktionsprodukt af trimethylolpropan og malonsyredime-

thylester som beskrevet i EP-A-082 291.

Andre omestringsegneede tværbindingsmidler opnås ved Michael-addition af eddikesyrealkylester eller malonsyredialkylester til harpikser med dobbeltbindinger, som aktiveres via CO-grupper:

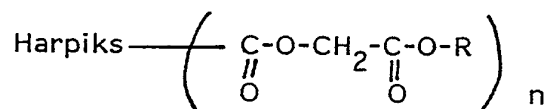
5



- 10 hvor R'' står for -COOR, -CO-R eller -CN, og n er mindst 2 og fortrinsvis har en værdi fra 3 til 10. Disse harpikser fremstilles i det enkleste tilfælde ud fra butandioldiacrylat og eddikesyreester eller ud fra toluendiisocyanat-hydroxyalkyl(meth)acrylatadditionsproduktet og malonsyredialkylester som beskrevet i DE-A-33 15 469. Michael-additionen kan
15 gennemføres støkiometrisk eller under anvendelse af dobbeltbindinger i overskud.

I DE-A-33 22 766 beskrives tværbindingsmidler, der indeholder carbalkoxymethylestergrupper. Tværbindingsmidler af denne art har omtrent følgende almene formel

20



hvor n er mindst 2, og R betegner en alkylrest.

- 25 Tværbindingen af komponenterne (A) og (B) kan evt. accelereres ved tilsætning af stærkt basiske tertiære aminer og/eller aktive metalforbindelser. En særlig, ofte synergistisk virkning opnås ved kombinationen af det basiske medium i den udskilte aminobasisharpiks og metalkatalysatorerne.

- 30 Til katalyse af omestingsfremgangsmåden kræves der i almindelighed et højere katalysatorindhold end til omsætningen af komponent (A) med de blokerede polyisocyanater. I alt ligger indholdet af sådanne katalysatorer i området fra ca. 0,01 til 10 vægt% i forhold til den samlede vægt af komponent (A) og (B). Det nøjagtige mængdeforhold kan let fastslås af
35 fagmanden under hensyntagen til den kendte teknik. Til omsætningen med polyisocyanater er mængdeforhold i det nedre område hensigtsmæssige og til omsætningsfremgangsmåden i det øvre område. Som katalysatorer anvendes hensigtsmæssigt metaloxider, metalsalte eller metalkomplekser af

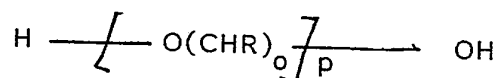
mono- eller flervalente metaller. De opløses i almindelighed i alifatiske og aromatiske carbonhydrider efter saltdannelse med f.eks. 2-ethylhexansyre eller naphthensyre. Disse opløsninger indemulgeres i elektroforesebadet. En anden mulighed består i at danne kompleks af metallerne
 5 med acetylacetonat, dicyclopentadin, 8-oxy-hydroquinolin, 4-methylcatechin og/eller 2,5-dimercapto-1,3,4-thiodiazol.

Eksempler på egnede katalysatorer er antimontrioxid, tri-n-butyltinoxid, dibutyltin-dilaurat, blyoctoat, ferri-acetylacetonat eller reaktionsproduktet af zinkoxid og 8-oxy-hydroquinolin. Til omsætningen af
 10 de blokerede polyisocyanater foretrækkes 0,01 til 2 vægt% dibutyltindilaurat og til omestringen 2 til 8 vægt% blyoctoat. Metalkatalysatorerne kan også inddispergeres i findelt form som pigmenter, såsom blysilicat. Vandfortyndbare metalsalte er ligeledes egnede som omeststringskatalysatorer, når metallet udskilles med lakken som forbindelse eller kompleks i
 15 fint fordelt form. Der foretrækkes katalysatorer, som er tungt opløselige i ED-badet, og som efter den elektroforetiske udskillelse fordeler sig ensartet i den udskilte film ved indbrændingen.

Komponenterne (A) og (B) kan blandes koldt eller kan prækondenseres ved forhøjet temperatur. Derved reagerer komponenterne (A) og (B) med
 20 hinanden i et vist omfang, uden at blandingen mister sin varmhærdelighed og evnen til ved protonisering med syre at kunne gøres vandopløselig.

Til afbalancering af de anvendelsestekniske egenskaber er det hensigtsmæssigt, at det katodisk udskillelige kunstharpiksbindemiddel (A)
 25 ud over tværbindingsmidlet også indeholder indtil 30 vægt%, fortrinsvis 5 til 20 vægt% af en hydroxyfunktionel harpiks (komponent C), som reagerer med de blokerede polyisocyanater og de omeststringsdygtige tværbindingsmidler. Således kan der til forøgelse af grebet anvendes hydroxyfunktionelle harpikser med et OH-tal på 30 til 500, specielt 50 til 300
 30 og en middelmolmasse ($\bar{M}_n$) på 300 til 5.000, specielt 500 til 3.000.

Eksempler på sådanne harpikser er styren-allylalkoholcopolymerer, OH-gruppeholdige (meth)acrylcopolymerer, caprolactonpolyoler, caprolactampolyoler, urethanpolyoler, OH-gruppeholdige polyethere og polyestre. Således fremstilles OH-gruppeholdige copolymerer ved copolymerisation af
 35 umættede hydroxylgruppeholdige monomerer med andre ethylenisk umættede monomerer, som ikke indeholder nogen yderligere reaktive funktionelle grupper, således som det allerede er beskrevet ovenfor. Under polyetherpolyoler forstås forbindelser med den almene formel



- 5 hvori R = H eller en lavere alkylrest, der evt. er forsynet med forskellige substituenten, o = 2 til 6, og p = 5 til 50. Polyoxytetramethylen-glycoler er eksempler herpå. Polyesterpolyoler kan opnås ved polykondensation af polycarboxylsyrer eller deres anhydrider med organiske polyalkoholer eller ved omsætning af en ϵ -lacton med polyalkoholer. Almindeligvis er polycarboxylsyrerne alifatiske, cycloalifatiske eller aromatiske dicarboxylsyrer, og polyalkoholerne lineære eller forgrenede alifatiske eller cycloalifatiske polyoler. Eksempler er forgrenede polyestere af adipinsyre, phthalsyreanhydrid, trimethylolpropan og 1,4-butylenglycol eller reaktionsproduktet af ϵ -caprolacton og trimethylolpropan. Polyurethanpolyoler opnås ved omsætning af alifatiske, cycloalifatiske eller aromatiske polyisocyanater, fortrinsvis diisocyanater, alifatiske eller cycloalifatiske polyalkoholer, polyetherpolyoler og/eller polyesterpolyoler. De forskellige hydroxyfunktionelle harpikser kan også anvendes som blandinger eller være opbygget på segmentagtig måde. Eksempler herpå er reaktionsprodukterne af 2 mol polyglycolether og 1 mol hydroxylgruppeholdig polyester eller 2 mol polyglycolether og 2 mol dicarboxylsyre og 1 mol hydroxylgruppeholdig polyurethan.

Harpikserne indeholder en sådan mængde polære grupper, fortrinsvis primære OH-grupper, at de indemulgeres upåklageligt i det neutraliserede basiske kunstharpiksbindemiddel (komponent A). Til opnåelse af en bedre forligelighed og vandfortyndbarhed er det muligt at indbygge et ringere amintal under 30, navnlig under 20. Disse harpikser opbygges fortrinsvis således, at komponenterne gulner så lidt som muligt ved indbrændingen. Molekylvægtssområdet udvælges således, at de ikke længere er flygtige, men dog ved en forbedret flydeevne giver en god filmdannelse. En eventuelt forekommende prækondensation kan ske i vilkårlig rækkefølge, altså enten komponent (A) med (B) eller (B) med (C) eller (A) med (B) og (C).

I stedet for tværbindingsmiddelblandingen af (A) og (B) kan der anvendes tværbindingsmidler, som i fælleskab indeholder de blokerede polyisocyanatgrupper og omeststringsdygtige estergrupper, idet antalsforholdet mellem de blokerede isocyanatgrupper og de omeststringsdygtige estergrupper ligger i området 1 : 20 til 20 : 1, fortrinsvis 1 : 4 til 4 : 1 og særligt foretrukket 1 : 2 og 2 : 1. De kan fremstilles ved, at man del-

vis blokerer polyisocyanater og omsætter de tilbageværende isocyanatgrupper med forbindelser, som indeholder grupper, der kan reagere med isocyanatgrupper og omeststringsdygtige estergrupper. Man kan også omsætte forbindelser, der såvel indeholder de omeststringsdygtige estergrupper som grupper, der reagerer med isocyanater, med polyisocyanater i overskud og derefter blokere de endnu tilbageværende frie isocyanatgrupper. Ved protonisering med syrer gøres det kationiske kunstharpiksbindemiddel (A) vandfortyndbart på i og for sig kendt måde. Eksempler på syrer er myresyre, eddikesyre, propionsyre, mælkesyre, citronsyre, malonsyre, acrylsyre, phosphorsyre og alkylphosphorsyre. Monobasiske lavmolekylære organiske carboxylsyre foretrækkes. Der må i det mindste tilsættes så meget syre, at der sker en stabil emulgering af den kationiske basisharpiks. Det er hensigtsmæssigt at undgå et overskud af syre, dvs. neutralisationsgrad over 100%. Mækv-værdien (milliækvivalenter syre per 100 g fast harpiks) ligger i almindelighed mellem 20 og 80. Der tilstræbes en så lav Mækv-værdi som muligt for at opnå en så høj udskillelsesækvivalens som muligt. Overtræksmidlet kan til sænkning af viskositeten, til styring af udskillelsesspændingen og til forbedring af vedhæftningen og sammenløbningen indeholde indtil ca. 20 vægt% organisk opløsningsmiddel. Der tilstræbes et så lavt indhold af organiske opløsningsmidler som muligt, navnlig under 15 vægt% og særligt foretrukket under 10 vægt%.

Som opløsningsmidler tjener alkoholer, glycolethere, og ketoalkoholer evt. under tilsætning af alifatiske og/eller aromatiske carbonhydrider af forskellig kædelængde. Ved udvælgelsen må der tages hensyn til, at tværbindingsmidlet ikke er vandopløseligt, og at andele af vandopløselige opløsningsmidler evt. kan lette dispergeringen og virke stabiliserende. Med stigende opløsningsmiddelindhold forringes grebet, den udskilte lagtykkelse øges, og der kan optræde overbelægning. Vandopløselige opløsningsmidler virker her stærkere end vandopløselige. De evt. for harpiksfremstillingen nødvendige aprotiske opløsningsmidler kan evt. efter fremstillingen af produktet udskiftes med andre opløsningsmidler ved afdestillation.

Faststofindholdet i overtræksmidlet ifølge opfindelsen udgør hensigtsmæssigt 5 til 50 vægt% efter fortynding med vand. Ved indstilling af lakken på et højere faststofindhold på 25 til 50 vægt%, fortrinsvis 30 til 45 vægt% opnås vandfortyndbare indbrændingslakker, som kan anbringes på genstanden, som skal lakeres, ved dypning, sprøjtning, valsning osv. Hvis man derimod fortynder lakken til et faststofindhold på 5

til 30 vægt%, fortrinsvis 10 til 20 vægt% er den egnet til elektroforetisk udskillelse. Badet omrøres konstant for at opretholde en ensartet temperatur ved katodeoverfladen og forhindre en bundfældning af de uopløselige bestanddele i dispersionen, f.eks. pigmenterne. Lakkens pH-værdi ligger i almindelighed mellem 4,0 og 7,5, fortrinsvis mellem 5,0 og 6,5. Hvis pH-værdien er for lav, må man regne med, at syren angriber jernet i kar, rørledninger og pumper. Den elektroforetiske udskillelse sker hensigtsmæssigt tidligst 24 efter fremstilling af badet. I dette tidsrum omrøres der hensigtsmæssigt kontinuert for at opnå en ensartet fordeling. Som anode anvendes elektrisk ledende ikke-korroderende elektroder, f.eks. af rustfrit stål eller grafit. Som det er kendt ved elektroforetisk udskillelse, neddyppes genstanden, som skal belægges ved katoden, og anoden i et vandigt bad. Alle metallisk ledende emner, såsom kobber, aluminium, tin, zink, jern og legeringer af disse metaller kan belægges. Under udskillelsen holdes badet hensigtsmæssigt ved temperaturer på ca. 15 til 35°C. Faststofindhold, udskillelsetemperatur og -tid samt spændingen vælges således, at der efter skylning med vand og/eller ultrafiltrat og indbrænding ved temperaturer på ca. 150 til 230°C opnås den ønskede lagtykkelse. F.eks. stiger lagtykkelsen med tiltagende belægningstid og udskillelsspænding. Ved anlægning af en elektrisk strøm med en spænding på hensigtsmæssigt 50 til 500 volt mellem et metallisk ledende emne og en modelektrode koaguleres den vandfortyndbare basisharpiks ved katoden. Den transporterer herved det vandopløselige tværbindingsmiddel, pigmenter, katalysatorer osv. med. Herved kan forholdet mellem pigment og kunstharpiksbindemiddel i den udskilte film forskydes til gunst for pigmentet. Samtidigt stiger koncentrationen af vand og den til neutralisation anvendte syre i badet. Til efterfyldning må der derfor anvendes koncentrerede lakker, som udjævner denne forskydning ved ændrede mængdeforhold. Denne korrektion kan også ske ved hjælp af egnede maskinelle indretninger, f.eks. til elektrodialyse eller ultrafiltrering.

Det koncentrerede bindemiddel ifølge opfindelsen, der har et faststofindhold på ca. 85 til 60 vægt% og skal fortyndes med vand, kan pigmenteres på sædvanlig måde med kuglemølle, trivalse eller perlemølle. Hertil kan sædvanlige pigmenter, fyldstoffer, korrosionsbeskyttelsesmidler og lakhjælpemidler, såsom antikratermidler, sammenløbsmidler eller antiskummidler anvendes. Der må naturligvis udvælges sådanne tilsætningsstoffer, som i det sure til neutrale medium ikke indgår i nogen forstyrrende reaktioner med vand, ikke medfører nogen vandopløselige

fremmedioner og ikke fælder således ud ved ældning, at de ikke igen kan oprøres. Lakkerne er specielt egnede til elektrodypelakering af metaller og giver efter indbrænding i fortrinsvis 15 til 45 min. ved 160 til 190°C glatte, glinsende film med god ældningsstabilitet, ensartet lagtykkelse, forbedret vedhæftning, større hårdhed og elasticitet og meget god korrosionsbestandighed. Pigment-bindemiddelforholdet afhænger af bindemidlets dispergeringsevne og viskositet og ligger i almindelighed mellem 0,1 til 1 og 1,5 til 1. Som sammenligningsforsøgene viser, afgiver bindemidlet ifølge opfindelsen ved indbrænding overraskende færre spaltningssprodukter og gulner mindre end kombinationen med de rene ikke-blandede tværbindingsmidler. Der kan på denne måde udvikles aminoepoxyharpikskombinationer, som på grund af den ved indbrændingen opnåede mindre farvetoneforandring, er bedre egnet til tolagslakeringer.

15 Kunstharpiksbindemiddel A1

Til en opløsning af 283,2 g polyglycidylether på basis af bisphenol A med en epoxyækvivalentvægt på 472 (Epikote 1001[®]), i 161 g ethylenglycolmonobutylether sættes 21 g diethanolamin, 10,2 g 3(-N,N-dimethylamino)propylamin og 61,6 af en additionsforbindelse af 116 g 1,6-diaminohexan og 500 g Cardura E 10[®], en glycidylester af Versatic[®] syre. Blandingen af polyether og aminerne reagerer 4 timer under omrøring ved temperaturer fra 85 til 90°C. Til fuldendelse af reaktionen opvarmes der derefter endnu 1 time til 120°C. Herefter er epoxyindholdet nul.

Amintal: 98 mg KOH/g fast harpiks

25 Faststofindhold: ca. 70 vægt%.

Kunstharpiksbindemiddel A2

725 g ethylenglycolmonobutylether opvarmes under inertgas til 110°C under tilkobling af en tilbagesvalingskøler. Inden for 3 timer tilsættes en blanding af

- 192 g hydroxyethylacrylat
- 137 g butandiolmonoacrylat
- 228 g glycidylmethacrylat
- 364 g 2-ethyl-hexylacrylat
- 35 439 g butylmethacrylat
- 438 g methylmethacrylat
- 90 g styren og
- 44 g azo-bis-isobutyronitril

Derefter holdes temperaturen i en time på 110°C, hvorefter 6 g azo-bis-isobutyronitril tilsættes, og dette forløb gentages efter endnu en time. Efter tre timer ved 110°C måles følgende egenskaber:

- Faststofindhold: 72,2 vægt% (efter 30 minutters opvarmning til 150°C).
- Viskositet: 2,14 Pas (efter fortynding til 60 vægt% med ethylenglycolmonobutylether ved 25°C).
- Efter afkøling til 50°C tilsættes hurtigt en blanding af 129 g diethylamin og 201 g isopropanol (1,10 mol amin til 1,00 ækvivalenter epoxy). Efter 30 minutter opvarmes der til 65°C, der opretholdes i en time, hvorefter der opvarmes til 105°C, der opretholdes i to timer. Efter afkøling til 80°C afdestilleres isopropanol og aminoverskud under vacuum, hvorefter aminresterne fjernes ved vanddampdestillation. Faststofindholdet indstilles til 78 vægt% med ethylenglycolmonobutylether.
- Slutværdi: Faststofindhold: 78,7 vægt% (30 minutter, 150°C)
Amintal: 45 mg KOH/g fast harpiks
Viskositet: 3,44 Pas (efter fortynding til 60 vægt% med ethylenglycolmonobutylether ved 25°C).

Tværbindingmiddel B1

- 1248 g Cardura E[®] opvarmes til 100°C under inertgas, hvorefter der under god omrøring tilsættes 460,8 g trimellitsyreanhydrid i flere portioner. Under udnyttelse af den eksoterme reaktion opvarmes der til 195°C. Når harpiksen er klar, afkøles der til 145°C, og 1,8 ml benzyldimethylamin tilsættes som katalysator. Efter opnåelse af et syretal på 2 mg KOH/g fast harpiks, afkøles der til 100°C og fortyndes med 712 g ethylenglycolmonobutylether.
- Faststofindhold: ca. 70 vægt% (efter 40 minutters opvarmning til 180°C).

Tværbindingmiddel B2

- 666 g isophorondiisocyanat og 134 g trimethylolpropan blandes med 431 g vandfrit ethylenglycolacetat og opvarmes i løbet af en time til 60°C under omrøring og udelukkelse af luftfugtighed. Herved smelter den i begyndelsen faste trimethylolpropan og reagerer derefter langsomt inden for endnu en time, hvorved temperaturen øges til 90°C. Til fuldendel-

- se af reaktionen holdes reaktionsblandingen endnu tre timer på 90°C, hvorefter der opnås en NCO-ækvivalentvægt på 410. Derefter tilsættes 366 g ϵ -caprolactam så langsomt i løbet af tre timer, at reaktionstemperaturen på 100°C ikke overskrides. Denne temperatur opretholdes, indtil NCO-tallet er sunket til under 0,1%. Opløsningsmidlet afdestilleres i vid udstrækning under vacuum, og der fortyndes til 80 vægt% med ethylenglycolmonobutylether.

Tværbindingsmiddel B3

- 875 g Desmodur L[®], et omsætningsprodukt af 1 mol trimethylolpropan og 3 mol toluendiisocyanat, der er opløst til 75% i ethylacetat, opvarmes til 90°C under god omrøring og udelukkelse af fugtighed samt tilførsel af tør inertgas. 342 g ϵ -caprolactam tilsættes så langsomt i løbet af tre timer, at en reaktionstemperatur på 100°C ikke overskrides. Denne temperatur opretholdes, indtil NCO-tallet er sunket til under 0,1%. Opløsningsmidlet afdestilleres i vid udstrækning i vacuum, og der fortyndes til 80 vægt% med ethylenglycolmonobutylether.

Eksempel 1

- I en perlemølle rives 201 g kunstharpiksbindemiddel A1, 123 g titandioxidpigment af rutiltype og alt efter tværbindertypen 0,2% dibutyltindilaurat (til blokerede diisocyanater) eller 2% blyoctoat (til polyester) eller blandinger deraf i 35 min. ved en temperatur under 55°C. Derefter tilsættes tværbindingsharpikserne i de i den efterfølgende tabel angivne blandingsforhold og blandes i dissolveren med 12 g myresyre (50%). Derefter fortyndes der under omrøring til 2 l med totalafsaltet vand.

Tabel 1

30

Forsøg	Kunstharpiksmiddel	Tværbindingsmiddel	
		Blokeret isocyanat	Polyester
1	201 g A1	44 g B3	-
2	201 g A1	33 g B3	12,6 g B1
3	201 g A1	11 g B2	25,2 g B1
4	201 g A1	-	50,4 g B1

Forsøg 1 og 4 er altså forsøg ifølge den kendte teknik, da der i forsøg 1 som tværbinder kun anvendes et blokeret polyisocyanat og i forsøg 4 kun en polyester. Forsøg 2 og 3 er eksempler ifølge opfindelsen.

- 5 Den elektroforetiske udskillelse sker på zinkphosphateret blik ved en badtemperatur på 28°C. Der belægges i to minutter, og spændingen vælges således, at der opnås en lagtykkelse på 17 til 18 μm . Indbrændingstemperaturen er 25 min. ved 180°C. Forsøgsresultaterne er sammenfattet i tabel 2 og 3. I tabellerne er angivet de anvendte vægtmængder af det
- 10 blokerede isocyanat og polyesteren. Disse anvendes i samtlige tilfælde i blanding med 80 vægtdele kunstharpiksbindemiddel A1.

Eksempel 2

- I en perlemølle rives 206,5 g kunstharpiksbindemiddel A2, 106,5 g
- 15 af et rutilpigment, 6,4 g Octa-Soligen Blei[®] (72%), 0,4 g dibutyltindilaurat og 54,8 g ethylenglycolmonobutylether 35 min. ved temperaturer under 55°C. Derefter tilsættes 24,2 g tværbindingsmiddel B1 og 29,8 g tværbindingsmiddel B2, og der blandes i dissolveren, idet der lidt efter lidt tilsættes 10,5 g myresyre (50%ig). Der fortyndes forsigtigt til 2 l
- 20 med totalafsaltet vand under god omrøring.

Badværdier:

- | | | |
|----|------------------|-----------------------------|
| | Faststofindhold: | 14,2 vægt% (25 min., 180°C) |
| | pH-værdi: | 5,2 |
| 25 | Mækv.-værdi: | 51 |
| | Ledningsevne | |
| | i bad: | 1730 μScm^{-1} |

- Zinkphosphateret stålblek (Bonder 132) belægges i 2 min. ved en
- 30 badtemperatur på 28°C og 150 volt. Efter skylning med vand og indbrænding i 25 min. ved 180°C fås en 17 μm tyk, tør film. Der opnås en glat, hvid film med upåklagelig overflade, som ikke gulner ved overbrænding (30 min., 200°C). Efter ugelang henstand af badet kan der uden vanskeligheder fremstilles en film med samme overfladekvalitet.

Tabel 2

Forsøg 2Forsøg 1

Blokeret isocyanat B3
Polyester B1

20 vægtdele
0 vægtdele

15 vægtdele
5 vægtdele

Badværdier:

pH-værdier
Ledningsevne i bad (μScm^{-1})
Mækv.-værdi
Faststof (30 min., 180°C)

5,0
1670
53,8
12,5

5,02
1700
53,6
12,9

Filmegenskaber:

Indbrændingstab (30 min., 190°C)
Farvetoneforskydning (ΔE)
Tværbinding (MIBK-gnidningsprøve)
Pendulhårdhed ifølge König (DIN 53157)
Erichsen-fordybning (mm) (DIN 53156)
Gittersnit (DIN 53151)
Glans (ifølge Gardner 60°)
Blåforskydning ved Bauknechtvekseltest

12,3 vægt%
19,4
i.0.
176 "

11,3 vægt%
10,3
i.0.
182 "

4,9 mm
0-1
80

5,5 mm
0
83

2-3
1-2

Tabel 3

	<u>Forsøg 3</u>	<u>Forsøg 4</u>
Blokeret isocyanat B2	5 vægtdele	0 vægtdele
Polyester B1	15 vægtdele	20 vægtdele
<u>Badværdier:</u>		
pH-værdier	5,3	5,0
Ledningsevne i bad (μScm^{-1})	1710	1620
Mækv.-værdi	52,2	56,0
Faststof (30 min., 180°C)	13,3 vægt%	11,6 vægt%
<u>Filmegenskaber:</u>		
Indbrændingstab (25 min., 180°C)	8,8 vægt%	10 vægt%
Farvetoneforskydning (ΔE)	10,2	14
Tværbinding (MIBK-gnidningsprøve)	i.0.	i.0.
Pendulhårdhed ifølge König (DIN 53157)	162 "	158 "
Erichsen-fordybning (mm) (DIN 53156)	6,3 mm	5,1 mm
Gittersnit (DIN 53151)	0-1	1
Glans (ifølge Gardner 60°)	61	53
Blåfarskydning ved Bauknechtvekseltest	1	1-2

PATENTKRAV

1. Vandigt elektrodyppelakovertræksmiddel, der indeholder et ved protonisering med syrer vandfortyndbart organisk polymert bindemiddel
5 indeholdende en organisk aminholdig polymer og tværbindingsmiddel samt katalysatorer for den termiske tværbinding og evt. pigmenter, fyldstoffer, korrosionsinhibitorer, sædvanlige lachjælpemidler og i en mængde på indtil 20 vægt%, beregnet i forhold til den samlede vægt af overtræksmidlet, organiske opløsningsmidler, KENDETEGNET ved, at det som binde-
10 middel indeholder:

(A) 95 til 50 vægt%, beregnet i forhold til den samlede mængde af bindemidlet, ikke-selvtværbindende organisk, polymert bindemiddel indeholdende primære og/eller sekundære hydroxylgrupper og primære,
15 sekundære og/eller tertiære aminogruupper og med et hydroxyltal på 50 til 400, et amintal på 30 til 150 og en middelmolmasse ($\bar{M}_n$) på 250 til 10.000 og

(B) 5 til 50 vægt% tværbindingsmiddelblanding af
20

(a) blokerede isocyanater og

(b) omeststringsdygtige tværbindingsmidler med mindst 2 estergrupper per molekyle, som i vid udstrækning er stabile i neutralt vandigt medium, men i basisk medium ved temperaturer over ca.
25 140°C er i stand til at omamideres og/eller omestres med komponent A, i et blandingsforhold mellem (a) og (b) på 1:20 til 20:1 vægtdele og

30 (C) evt. indtil 30 vægt%, beregnet i forhold til den samlede vægt af komponent (A) og (B), hydroxyfunktionelle polymerer med et OH-tal på 30 til 500 og en middelmolmasse ($\bar{M}_n$) på 300 til 5.000.

2. Overtræksmiddel ifølge krav 1, KENDETEGNET ved, at blandingsforholdet mellem (a) og (b) ligger i området 1:4 til 4:1.
35

3. Overtræksmiddel ifølge krav 1, KENDETEGNET ved, at blandingsforholdet mellem (a) og (b) ligger i området 1:2 til 2:1.

4. Overtræksmiddel ifølge et eller flere af kravene 1 til 3, KEN-
DETEGNET ved, at komponenterne (A) er aminoepoxyharpikser.

5 5. Overtræksmiddel ifølge et eller flere af kravene 1 til 4, KEN-
DETEGNET ved, at komponenterne (A) er aminopoly(meth)acrylatharpikser.

6. Overtræksmiddel ifølge et eller flere af kravene 1 til 5, KEN-
DETEGNET ved, at der i stedet for tværbindingsmiddelblandingen af (A) og
10 (B) anvendes tværbindingsmiddelforbindelser, som indeholder blokerede
polyisocyanatgrupper og omeststringsdygtige estergrupper, som har de i
krav 1 under (b) angivne egenskaber, i et antalsforhold på 1:20 til
20:1.

15 7. Anvendelse af et elektrodyppekovertræksmiddel ifølge et el-
ler flere af kravene 1 til 6 til belægning af genstande med elektrisk
ledende overflade.

8. Anvendelse ifølge krav 7 til katodisk belægning af genstande
20 med elektrisk ledende overflade.

25

30

35