



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 297 460 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 25 D 13/04
C 25 D 13/10
C 09 D 5/44

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 25 D / 342 097 7	(22)	26.06.90	(44)	09.01.92
(31)	8914862.1	(32)	26.06.89	(33)	GB
(71)	siehe (73)				
(72)	Phillips, Emyr, Dr., GB; Braig, Adalbert, Dr., DE				
(73)	Ciba-Geigy AG, Basel, CH				
(74)	Hübner, Neumann, Radwer, Rechtsanwalt und Patentanwälte, Frankfurter Allee 286, O - 1130 Berlin, DE				

(54) Elektrophoretische Beschichtungen

(55) elektrophoretische Beschichtung; elektrophoretisch auftragbares filmbildendes Bindemittel; Korrosionsinhibitor
(57) Die Erfindung bezieht sich auf elektrophoretische Beschichtungen und deren Verwendung. Die Erfindung sieht eine wäßrige Beschichtung vor, enthaltend

- a) ein wäßriges, elektrophoretisch auftragbares filmbildendes Bindemittel; und
b) als Korrosionsinhibitor eine wirksame Menge des Reaktionsprodukts von i) Cinnamylaldehyd und ii) einem Amin der Formel $R-(CH_2)_n-NH_2$, worin R ein C_1-C_{12} -Alkyl, ein C_6-C_{10} -Aryl oder $-NH_2$ und n 0 oder ganzzahlig im Bereich von 1 bis 10 ist.

Patentansprüche:

1. Wäßrige elektrophoretisch auftragbare Beschichtung, enthaltend a) ein wäßriges filmbildendes Bindemittel; und b) als Korrosionsinhibitor eine wirksame Menge des Reaktionsprodukts von i) Cinnamylaldehyd und ii) eines Amins mit der Formel $R-(CH_2)_n-NH_2$, worin R C_1-C_{12} -Alkyl, C_6-C_{10} -Aryl oder $-NH_2$ und n 0 oder ganzzahlig im Bereich von 1 bis 10 ist.
2. Beschichtung nach Anspruch 1, worin in der Formel $R-(CH_2)_n-NH_2$ R $-NH_2$ und n 2, 4 oder 6 ist.
3. Beschichtung nach Anspruch 2, worin die Komponente b) das Reaktionsprodukt von Cinnamylaldehyd und Hexamethyldiamin ist.
4. Beschichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche, die als filmbildendes Bindemittel ein für wäßrige elektrophoretisch auftragbare Beschichtungen geeignetes bekanntes Bindemittel umfaßt.
5. Beschichtung nach Anspruch 4, worin das Bindemittel aus einem oder mehreren wasserlöslichen oder wasser-dispergierbaren Kunstharzen besteht.
6. Beschichtung nach Anspruch 5, worin das Harz ein Epoxidharz, das gegebenenfalls mit einem verkappter oder blockierten organischen Polyisocyanat vernetzt ist; ein Akrylharz, das gegebenenfalls mit einem verkappten oder blockierten organischen Polyisocyanat vernetzt ist; ein Addukt eines Epoxidharzes mit einem Amin, einer Polycarbonsäure oder einem Anhydrid derselben, oder einer Aminocarbonsäure, einer Mercaptocarbonsäure oder eine Aminosulfonsäure; ein Polyurethan; ein Polyester; ein Reaktionsprodukt eines Harzes, das eine phenolische Hydroxylgruppe enthält, mit einem Aldehyd und einem Amin oder mit einer Amino- oder Mercaptocarbonsäure oder einer Aminosulfonsäure; oder ein Gemisch aus solchen Harzen ist.
7. Beschichtung nach Anspruch 1, enthaltend zusätzlich zu den Komponenten a) und b) ein Pigment, einen Farbstoff, ein Streckungsmittel oder andere für Beschichtungen übliche Zusatzstoffe.
8. Beschichtung nach Anspruch 1, enthaltend neben dem Korrosionsinhibitor b) einen weiteren oder mehrere Korrosionsinhibitoren, die organische, metallorganische oder anorganische Verbindungen sein können.
9. Beschichtung nach Anspruch 1, enthaltend 0,01 bis 20 Ma.-% der Komponente b) im Hinblick auf den Feststoffgehalt der Beschichtung.
10. Beschichtung nach Anspruch 9, enthaltend 0,05 bis 5 Ma.-% der Komponente b) im Hinblick auf den Feststoffgehalt der Beschichtung.
11. Verwendung der Beschichtung nach Anspruch 1 als Grundiermittel auf metallischen Schichtträgern.
12. Verwendung nach Anspruch 11 als Grundiermittel auf Schichtträgern aus Eisen, Stahl, Kupfer, Zink oder Aluminium.
13. Verwendung nach Anspruch 11 als Elektrotauchlack für das katodische elektrophoretische Auftragen.

Elektrophoretische Beschichtungen

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Beschichtungen, insbesondere auf elektrophoretische Beschichtungen, basierend auf Wasser, die Cinnamylaldehyd/Aminreaktionsprodukte als Korrosionsinhibitoren enthalten. Eine der wichtigsten Funktionen organischer Beschichtungen ist der Korrosionsschutz metallischer Schichtträger. In der Literatur sind viele Hinweise zur Verbesserung des Korrosionsschutzes von Beschichtungen zu finden, beispielsweise bei H. Kittel, Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Band V, Stuttgart 1977, 46-103.

Einerseits kann die Isolationsfunktion der Beschichtung verbessert werden, um korrodierende Mittel, wie zum Beispiel Sauerstoff, Wasser und Ionen von der Metalloberfläche fernzuhalten. Andererseits ist es möglich, korrosionshemmende Pigmente zu verwenden, die chemisch oder elektrochemisch auf den Korrosionsprozeß einwirken, beispielsweise durch die Bildung unlöslicher Auflagen mit Korrosionsprodukten oder durch Passivierung (Polarisierung) der Metalloberfläche. Zu den wirksamsten korrosionshemmenden Pigmenten gehören Metallchromate und Bleiverbindungen. Metallchromate haben besonders deshalb eine sehr breite Verwendung gefunden, weil sie sowohl vor anodischer als auch vor katodischer Korrosion schützen. Gegenwärtig gibt es wegen ihrer potentiellen karzinogenen Wirkung gewisse Bedenken im Hinblick auf die Verwendung von Chromaten. Wegen ihrer chronischen Toxizität bestehen in ähnlicher Weise Bedenken in bezug auf die Verwendung von Bleiverbindungen.

Umweltschutz und sparsamer Umgang mit natürlichen Ressourcen sind zwei Faktoren, die in sehr enger Beziehung stehen und von grundlegender Bedeutung für jede moderne chemische Produktion sind. Bei der Herstellung von Oberflächenbeschichtungen haben diese beiden eng miteinander verflochtenen Faktoren bewirkt, daß man immer weniger kostspielige, gefährliche und verunreinigende lösungsmittelhaltige Oberflächenbeschichtungen mit einem Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel verwendet und immer stärker auf Oberflächenbeschichtungen auf der Grundlage von Wasser, beispielsweise auf elektrophoretisch abscheidbare wäßrige Lacke zurückgreift.

Seit kurzem ist ein gestiegenes kommerzielles Interesse an der Herstellung von Oberflächenbeschichtungen durch elektrophoretisches Auftragen, nämlich durch Auftragen eines filmbildenden Stoffes unter Einwirkung eines elektrischen Potentials zu verzeichnen. Für diese Art der Anwendung wurden verschiedene Beschichtungsstoffe entwickelt, jedoch wies das Verfahren oft bestimmte Nachteile auf. Besonders schwierig ist es, durch dieses Verfahren das Auftragen von Oberflächenbeschichtungen den gewünschten Grad an Korrosionshemmung zu erreichen.

Von der Anmelderin ist nun gefunden worden, daß bestimmte Cinnamylaldehyd/Aminreaktionsprodukte elektrophoretisch auftragbaren Beschichtungen auf der Grundlage von Wasser ausgezeichnete korrosionshemmende Eigenschaften verleihen.

Dementsprechend sieht die vorliegende Erfindung eine wäßrige elektrophoretisch auftragbare Beschichtung enthaltend

a) ein wäßriges filmbildendes Bindemittel; und

b) als Korrosionsinhibitor eine wirksame Menge des Reaktionsproduktes von i) Cinnamylaldehyd und ii) eines Amins der Formel $R-(CH_2)_nNH_2$, worin R ein C_1-C_{12} -Alkyl, C_6-C_{10} -Aryl oder $-NH_2$ und n 0 oder ganzzahlig im Bereich von 1 bis 10 ist, vor.

Als Substituent eines C_1-C_{12} -Alkyls umfaßt R beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, t-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl- und Dodecylsubstituenten. C_6-C_{10} -Arylsubstituenten sind vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl.

Bevorzugte Korrosionsinhibitoren b) sind solche, die durch die Reaktion von Cinnamylaldehyd und Aminen der Formel $R-(CH_2)_nNH_2$ entstehen, worin R $-NH_2$ und n 2, 4 oder 6, gewöhnlich 6, ist. Ein besonders bevorzugter Korrosionsinhibitor b) wird durch Reaktion von Cinnamylaldehyd und Hexamethyldiamin gebildet. Die Verwendung von Cinnamylaldehyd/Aminreaktionsprodukten als Korrosionsinhibitor ist nicht neu, sie wurde in der GB-PS 1434354 beschrieben. In der GB-PS 1434354 wird ein Verfahren der Korrosionshemmung von Stahl oder Aluminium durch saure Verbindungen beschrieben, das die Zugabe eines Azomethins zu der sauren Verbindung oder die Vorbehandlung des Metalls mit dem Azomethin, das entweder in reiner Form oder als Lösung in einem Lösungsmittel vorliegt, oder mit dessen Präkursoren oder die Kombination dieser Methoden umfaßt.

Aus der breiten Auswahl von Aldehydpräkursoren für das Azomethin ist Cinnamylaldehyd nur ein Beispiel, das in der GB-PS 1434354 dargelegt wird. In der GB-PS 1434354 wird in keiner Weise darauf verwiesen, daß Amine der Art $R-(CH_2)_nNH_2$, wobei R und n wie oben definiert in irgendeiner Weise bevorzugte Präkursoren der in der GB-PS 1434354 offenbarten Azomethine sind.

Im allgemeinen bezieht sich die Offenbarung in der GB-Patentschrift auf den Korrosionsschutz von Metallen, die Kontakt zu saurehaltigen Medien haben. Erwähnt wird auch, daß Azomethin ebenfalls in Beschichtungen enthalten sein kann, beispielsweise in Anstrichstoffen, Wachsen oder Polituren, die auf Stahl aufgetragen werden sollen, der anschließend saurehaltigen Lösungen ausgesetzt wird. Wäßrige Anstrichstoffe und oberflächenbeschichtete Metallsubstrate, die anschließend keinen saurehaltigen Lösungen ausgesetzt werden sollen, werden in der GB-PS 1434354 nicht erwähnt. Genau nachgewiesen ist, daß Verbindungen, die in einer bestimmten Umgebung wirksame Korrosionsinhibitoren sind, in einer anderen Umgebung nicht unbedingt die gleiche Wirkung aufweisen müssen. So wird beispielsweise in „Peintures, Pigments et Vernis“, 1963, 39, 295-303; chem. Abs. 59: 897 e offenbart, daß N-Heterozyklen, wie zum Beispiel Pyrrole, die als ausgezeichnete Korrosionsinhibitoren in saurehaltigen Beizbädern, den in der GB-PS 1434354 beschriebenen Hauptanwendungsbereich, bekannt sind, bei der Bildung in Anstrichstoffsubstraten auf der Grundlage von Leinsamen zu einer unerwünschten Vergilbung der Beschichtung führen. Ferner sind die bei der Brauchwasserbehandlung als wirksam bekannten Korrosionsinhibitoren bei wäßrigen Oberflächenbeschichtungen gewöhnlich wirkungslos.

Aufgrund ihrer hohen Wasserlöslichkeit können diese somit als Elektrolyte in der Beschichtung wirken und zur Blasenbildung und zum Abblättern der Schichten führen.

Zwischen der Wirksamkeit eines Korrosionsinhibitors in saurehaltigen Medien und Anstrichstoffmedien besteht deshalb kein direkter Zusammenhang. Die Korrosionsinhibitoren b) können durch die bekannte Reaktion von Aldehyden und Aminen zur Bildung einer Schiffchen Base, besonders durch Erhitzen von Cinnamylaldehyd und des Amins $R-(CH_2)_nNH_2$, beispielsweise unter Rücklaufbedingungen in einem Wasser mitführenden Lösungsmittel und den ständigen Entzug des durch die Reaktion erzeugten Wassers, hergestellt werden.

Als Bestandteil a) der elektrophoretisch auftragbaren wäßrigen Beschichtungen der vorliegenden Erfindung können beispielsweise verwendet werden: ein Epoxidharz, das gegebenenfalls mit einem verkappten oder blockierten organischen Polyisocyanat vernetzt ist; Akrylharze, die gegebenenfalls mit einem verkappten oder blockierten Isocyanat vernetzt sind; Addukte von Epoxidharzen mit Aminen, Polycarbonensäuren oder ihrer Anhydride oder Aminocarbon-, Mercaptocarbon- oder Aminosulfonsäuren; sowie Gemische aus diesen Harzen.

Zu den in geeigneter Weise verkappten oder blockierten Isocyanaten gehören jene, bei denen die Isocyanatgruppen mit einer Verbindung reagiert haben, so daß das entstandene verkappte Isocyanat bei Zimmertemperatur gegenüber Hydroxyl- oder Amingruppen stabil, jedoch bei höheren Temperaturen, beispielsweise im Bereich von 100 bis 300°C, gegenüber Hydroxyl- oder Amingruppen reaktiv ist.

Jedes beliebige geeignete organische Polyisocyanat kann bei der Herstellung des blockierten organischen Polyisocyanats verwendet werden, beispielsweise aliphatische Verbindungen wie Alkylendiisocyanate; aromatische Verbindungen, beispielsweise Phenylendiisocyanate, oder aliphatisch-aromatische Diisocyanate, beispielsweise Toluylen- oder Xylylendiisocyanate; Triisocyanate, beispielsweise Triphenylmethan-4,4,4'-triisocyanat; und Tetraisocyanat, zum Beispiel 4,4'-Diphenyl-dimethylmethan-2,2', 5,5'-tetraisocyanat.

Jede beliebige geeignete aliphatische, zykoaliphatische, aromatische, Alkylmonoalkohol- oder Phenolverbindung kann als Blockierungsmittel bei der Herstellung blockierter Isocyanate verwendet werden, zum Beispiel Methylalkohol, Phenylkarbinol oder Kresol.

Weitere Details geeigneter verkappter oder blockierter Isocyanate und deren Herstellung werden beispielsweise in der US-PS 4031050 dargelegt.

Zu den geeigneten Akrylharzen gehören die Kopolymere zumindest eines Akrylsäureesters, beispielsweise ein Alkyl- oder Hydroxyalkylakrylat oder Methakrylat mit einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das eine salzbildende Gruppe enthält, wie zum Beispiel ein Akrylmonomer, das eine Carboxyl- oder eine Aminogruppe enthält, und gegebenenfalls ein anderes ethylenisch ungesättigtes Monomer.

Zu den geeigneten Epoxidharzaddukten gehören solche von Diglycidyläthern zweiwertiger Alkohole oder Bisphenole mit einem primären oder sekundären Amin, das ein Diamin, wie zum Beispiel Ethylendiamin, aber gewöhnlich ein Monoamin, wie beispielsweise Ethanolamin, 1-Amino-2-propanol, Diethanolamin oder Diethylamin sein kann, eine Polycarbonsäure, wie zum Beispiel Glutar- oder Adipinsäure, ein Polycarbonsäureanhydrid wie Malein- oder Succinianhydrid, eine Aminocarbonsäure, wie zum Beispiel o-, m- oder p-Aminobenzoessäure oder eine Merkapto-carbonsäure. Zu den geeigneten Polyurethanen gehören Addukte von Polyurethanen mit endständiger Hydroxylgruppe mit Polycarbonsäureanhydriden.

Zu den geeigneten Polyestern gehören Polyester mit endständiger Carboxylgruppe, die von Alkoholen mit mehreren Hydroxylgruppen abgeleitet sind, wie zum Beispiel Ethylenglycol, 1,2-Propylenglycol, 1,3-Propylenglycol oder Butan-1,4-diol mit Polycarbonsäuren wie Glutar-, Adipin-, Malein-, Tetrahydrophthal- und Phthalsäuren oder esterbildende Derivate derselben. Zu den geeigneten Reaktionsprodukten von Harzen, die phenolisches Hydroxyl enthalten, gehören Reaktionsprodukte von Addukten mit endständigen Phenolgruppen von Diglycidyläthern mit Bisphenolen, mit Aldehyden, wie zum Beispiel Formaldehyd oder Benzaldehyd und Aminen, wie beispielsweise Ethanolamin, Diethanolamin oder Ethylendiamin, Aminocarbonsäuren wie Glycin-, Sarkosin- oder Asparaginsäure, oder Merkapto-carbonsäuren, wie zum Beispiel Thioglycol- oder Merkapto-propionsäure.

Der elektrophoretisch auftragbare Harzfilm besteht vorzugsweise aus einem Akrylpolymer oder aus einem Addukt eines Epoxidharzes mit einem Amin.

Zu den bevorzugten Isocyanatpolymeren gehören Trimethylen-, Tetramethylen-, m- und p-Phenyl-, 2,4- oder 2,6-Toluylen- und 4,4- oder 1,4-Xylyldiisocyanate.

Zu den bevorzugten Akrylpolymeren gehören Kopolymere von mindestens einem Monoakrylmonomer, das eine Carboxylgruppe enthält, und zumindest von einem Monoakrylester gegebenenfalls zusammen mit zumindest einem weiteren Vinylmonomer. Geeignete carboxylhaltige Monoakrylmonomere, von denen die Kopolymere abgeleitet werden können, umfassen Arkylsäure, Methakrylsäure und Addukte eines Hydroxyalkylakrylats oder Methakrylats mit einem Polycarbonsäureanhydrid. Akryl- und Methakrylsäuren sind besonders bevorzugte carboxylhaltige Akrylmonomere. Zu den geeigneten Monoakrylestern, von denen die Kopolymere abgeleitet werden können, gehören Methakrylat, Ethylakrylat, n-Butylakrylat, n-Hexylakrylat, 2-Ethylhexylakrylat und die entsprechenden Methakrylate. Vorzugsweise enthält zumindest ein Monoakrylester eine reaktive funktionelle Gruppe, wie zum Beispiel eine Epoxidgruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppe, eine blockierte Isocyanatgruppe oder vorzugsweise eine Hydroxylgruppe. Zu den geeigneten Monoakrylestern, die solche reaktiven Gruppen aufweisen, gehören 2-Aminoethylakrylat, 2-Hydroxyethylakrylat, 2-Hydroxypropylakrylat, 3-Hydroxypropylakrylat und die entsprechenden Methakrylate, Reaktionsprodukte von 2-Isocyanatethylakrylat oder 2-Isocyanatethylmethakrylat mit einem Isozyanatblockierungsmittel, wie beispielsweise in der US-PS 3542739 beschrieben wird, oder Reaktionsprodukte eines Polyisocyanats, vorzugsweise eines Toluyldiisocyanats mit einem Hydroxyalkylakrylat oder Methakrylat, wie zum Beispiel die oben als Isocyanatblockierungsmittel und in der US-PS 4113958 beschriebenen Verbindungen. Isocyanatblockierungsmittel sind allgemein bekannt und umfassen Alkohole, Phenole, Merkapthane, primäre und sekundäre Amine, Oxime, Triazole, Pyrazole und Laktame. Solche bevorzugten Blockierungsmittel sind Oxime und Laktame. Ein besonders bevorzugter Monoakrylester mit einer reaktiven Gruppe ist 2-Hydroxyethylmethakrylat. Das gegebenenfalls verwendete Vinylmonomer, das mit dem carboxylhaltigen Akrylmonomer und dem Monoakrylester kopolymerisiert werden kann, kann beispielsweise ein Vinylester wie Vinylacetat, ein Vinylhalogenid wie Vinylchlorid oder vorzugsweise ein Styrol wie Styrol als solches, α -Methylstyrol oder p-Chlorostyrol sein, wobei Styrol als solches besonders bevorzugt wird.

Zu weiteren bevorzugten Akrylpolymeren zählen Kopolymere mit zumindest einem Monoakrylmonomer, das eine tertiäre Aminogruppe enthält, und wenigstens ein Monoakrylester mit einer reaktiven funktionellen Gruppe, die gegebenenfalls zusammen mit zumindest einem weiteren Vinylmonomer verwendet werden. Zu den geeigneten Monoakrylmonomeren mit einer tertiären Aminogruppe, von denen die Kopolymere abgeleitet werden können, gehören Dialkylaminoalkylakrylate und Dialkylaminoalkylmethakrylate, vorzugsweise 2-(Dimethylamino)ethylakrylat, 2-(Diethylamino)ethylakrylat, 2-(Dimethylamino)propylakrylat, und die entsprechenden Methakrylate, wobei 2-(Dimethylamino)ethylmethakrylat besonders bevorzugt wird. Monoakrylester, die eine reaktive Gruppe enthalten und mit Monoakrylmonomeren mit einer tertiären Aminogruppe kopolymerisiert werden, können Akrylate oder Methakrylate sein, die eine Epoxidgruppe, eine blockierte Isocyanatgruppe oder vorzugsweise eine Hydroxylgruppe enthalten, wie weiter oben in bezug auf die Monoakrylester mit einer reaktiven Gruppe beschrieben wurde, die mit einem Monoakrylmonomer mit einer Carboxylgruppe kopolymerisiert werden. Das gegebenenfalls verwendete Vinylmonomer, das mit dem Monoakrylmonomer mit der tertiären Aminogruppe und mit dem Monoakrylester mit der reaktiven Gruppe kopolymerisiert werden kann, kann beispielsweise ein Alkylakrylat oder Methakrylat sein, wie zum Beispiel Methakrylat, Ethylakrylat, n-Butylakrylat, 2-Ethylhexylakrylat sowie die entsprechenden Methakrylate, ein Vinylester wie Vinylacetat, ein Vinylhalogenid wie Vinylchlorid oder ein Styrol, wie zum Beispiel Styrol, α -Methylstyrol oder p-Chlorostyrol. Die Alkylakrylate und Methakrylate sowie Styrol werden dabei bevorzugt. Besonders bevorzugte Akrylpolymeren zur Verwendung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sind Kopolymere einer (a) Arkylsäure, Methakrylsäure oder 2-(Dimethylamino)ethylmethakrylat mit (b) einem Hydroxyalkylakrylat oder einem Methakrylat und wahlweise (c) zumindest ein weiteres Vinylmonomer, das vorzugsweise aus den Alkylakrylaten, den Alkylmethakrylaten, Styrol sowie aus Gemischen von zwei oder mehreren Bestandteilen aus dieser Gruppe ausgewählt wird. Die Akrylate und Methakrylate (b) sowie die Alkylakrylate und Methakrylate für (c) sind wie oben beschrieben, wobei 2-Hydroxyethylmethakrylat für (b) und eine Mischung von Styrol und 2-Ethylhexylakrylat für (c) besonders bevorzugt werden. Die Akrylpolymeren können durch herkömmliche Polymerisationsverfahren hergestellt werden, wobei freie Radikale als Polymerisationsinitiatoren verwendet werden, wie zum Beispiel Peroxide oder Azoverbindungen, um Polymere mit einer mittleren relativen Molekülmasse von 5000 oder mehr, vorzugsweise von 5000 bis 50000 zu erhalten. Somit können die Monomere mit dem Initiator in Lösung in einem organischen Lösungsmittel erhitzt werden, vorzugsweise in einem Lösungsmittel, das mit dem Medium vermischt werden kann, aus dem das Polymer elektrophoretisch aufgetragen werden soll. Herkömmliche Kettenüberträger, wie zum Beispiel tert. Dodezylmercaptan, können nach Wunsch verwendet werden. Bevorzugte Addukte eines Epoxidharzes mit einem Amin sind Addukte eines Polyglycidylethers, die aus einem mehrwertigen Phenol oder aus einem mehrwertigen Alkohol bestehen können, mit einem Monoamin. Zu den geeigneten Polyglycidyläthern

gehören die von zweiwertigen Alkoholen, wie zum Beispiel Butan-1,4-diol, Neopentylglycol, Hexamethylenglycol, Oxyalkylenglycole und Polyoxyalkylenglycole, sowie dreiwertige Alkohole, wie beispielsweise Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan, sowie Addukte dieser Alkohole mit Ethylenoxid oder Propylenoxid. Spezialisten dieses Fachgebietes werden verstehen, daß diese Polyglycidylether von mehrwertigen Alkoholen im allgemeinen verlängert, d.h. in längerkettige Polyglycidylether mit einer höheren relativen Molekülmasse überführt werden, beispielsweise durch Reaktion mit einem zweiwertigen Alkohol oder Phenol, so daß die gebildeten Polyglycidylether Addukte mit geeigneten Eigenschaften zur elektrophoretischen Filmbildung nach Reaktion mit dem sekundären Monoamin ergeben. Bevorzugte Polyglycidylether sind solche von mehrwertigen Phenolen, einschließlich Bisphenolen, wie zum Beispiel Bisphenol F, Bisphenol A und Tetrabrombisphenol A, sowie phenolische Novolakharze, wie beispielsweise Phenolformaldehyd- oder Kresolformaldehydnovolakharze. Diese Polyglycidylether von Phenolen können verlängert werden, zum Beispiel durch Reaktion mit zweiwertigen Alkoholen oder Phenolen, wie den weiter oben beschriebenen. Besonders bevorzugte Polyglycidylether sind Polyglycidylether von Bisphenol A, die durch Reaktion mit Bisphenol A verlängert wurden.

Zu den für die Adduktbildung mit den Polyglycidylethern geeigneten Monoaminen gehören primäre, sekundäre oder tertiäre Amine. Bevorzugt werden sekundäre Amine, zum Beispiel Dialkylamine wie Diethylamin, Di-n-propylamin, Di-isopropylamin, Di-n-butylamin, Di-n-octylamin und Di-n-dodecylamin, oder heterozyklische Stickstoffverbindungen, wie zum Beispiel Piperidin oder Morpholin.

Bevorzugte sekundäre Monoamine sind sekundäre Alkanolamine, wie zum Beispiel Diethanolamin, N-Methylethanolamin, N-Butylethanolamin, Diisopropanolamin, N-Methylethanolamin oder Di-n-butanolamin. Diethanolamin ist ein besonders bevorzugtes sekundäres Alkanolamin.

Diese bevorzugten Addukte von Polyglycidylether mit einem sekundären Monoamin sind Addukte eines Polyglycidylethers eines mehrwertigen Phenols, das mit einem sekundären Alkanolamin verlängert sein kann, während besonders bevorzugte Addukte die von einem Polyglycidylether von Bisphenol A sind, die mit Diethanolamin durch Reaktion mit Bisphenol A verlängert sind.

Das elektrophoretische Auftragen eines organischen Harzes kann mit herkömmlichen Verfahren erfolgen. Das elektrophoretisch auftragbare Harz kann gegebenenfalls zusammen mit herkömmlichen Zusatzstoffen, wie zum Beispiel Pigmenten, Farbstoffen, Streckmitteln, Lichtstabilisatoren, Antioxydationsmitteln, weiteren Korrosionsinhibitoren, Dispergierungsmitteln, Härtekatalysatoren, Verlaufsmitteln, Thixotropierungsmitteln, Adhäsionsbeschleunigern, Füllmitteln und Weichmachern, in einem wäßrigen Medium, das eine geringere Menge eines organischen Lösungsmittels zusammen mit einer Säure enthalten kann, aufgelöst oder dispergiert werden, um die salzbildenden Gruppen des Harzes zumindest teilweise zu neutralisieren. Das wäßrige Medium für das elektrophoretische Auftragen enthält gewöhnlich 2 bis 60%, vorzugsweise 5 bis 25 Ma.-% Harz. Die Pigmente können organische, anorganische oder metallische Pigmente sein, beispielsweise Titandioxid, Eisenoxid, Aluminiumbronze, Phthalocyaninblau usw. Gleichzeitig können auch Korrosionsschutzpigmente, zum Beispiel phosphat- oder borathaltige Pigmente, Metallpigmente und Metalloxidpigmente und Metalloxidpigmente (siehe Farbe und Lack 88 [1988], 183 oder die in EPA-A-54.267 beschriebenen Pigmente verwendet werden.

Beispiele für die gleichzeitig verwendbaren Streckmittel sind Talk, Tonerde, Aluminiumsilikat, Baryt, Glimmermineral oder Silikatmaterial. Der Korrosionsinhibitor kann nach Wunsch mit einem neutralen Trägermittel angewandt werden. Geeignete Trägermittel sind insbesondere pulverige Streckungsmittel oder Pigmente. In der DE-OS 3.122.907 wird dieses Verfahren detaillierter beschrieben.

Neben der Komponente b) kann die Beschichtung ebenfalls einen weiteren organischen, metall-organischen oder anorganischen Korrosionsinhibitor, zum Beispiel Salze der Nitroisophtalsäure, Tannin, Phosphorester, technische Amine, substituierte Benzotriazole oder substituierte Phenole, enthalten, wie sie in der DE-OS 3.146.265 beschrieben sind. Die Korrosionsinhibitor Komponente b) kann während der Herstellung des Systems der elektrophoretisch auftragbaren Beschichtungen zugegeben werden, zum Beispiel während der Pigmentverteilung durch Anreiben, z.B. durch das in der EP-PS 107089 offenbarte Verfahren. Die Korrosionsinhibitoren können alternativ in nichtemulgierte Harze und auch in das angeriebene Harz eingemischt werden. Vorzugsweise werden die Korrosionsinhibitoren in einer Menge von 0,01 bis 20 Ma.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 5 Ma.-% im Hinblick auf den Feststoffgehalt der elektrophoretisch auftragbaren Beschichtung verwendet. In den meisten Fällen ist es ausreichend, das elektrophoretische Auftragen ein paar Minuten lang, gewöhnlich eine Minute bei einer Spannung von bis zu 500 Volt durchzuführen. In einigen Fällen können geringe Spannungen von 2 Volt angelegt werden, insbesondere wenn die Elektrode, auf der der Film aufgetragen wird, im Verhältnis zu der anderen Elektrode klein ist. Beispielsweise kann ein katodisch auftragbares Harz bei Spannungen von 2 Volt oder 5 Volt auf einer kleinen Katode in einem Behälter aufgetragen werden, wobei der gesamte Behälter die Anode darstellt. Die Adhäsion des Harzfilmes kann verbessert werden, wenn das Auftragen schrittweise, zunächst bei einer geringeren und dann bei einer höheren Spannung erfolgt. Eine gute Beschichtung kann beispielsweise dann erreicht werden, wenn das Harz zunächst 2 Minuten lang bei 2 Volt und anschließend bis zu 5 Minuten bei 5 Volt elektrophoretisch aufgetragen wird. Die Beschichtungen gemäß der vorliegenden Erfindung können auf jedes Substrat mit elektrischer Leitfähigkeit aufgetragen werden, insbesondere auf Metalle, wie zum Beispiel Eisen; Stahl; z.B. kaltgewalzter Stahl, der gegebenenfalls mit Zinkphosphat behandelt oder galvanisiert wurde; Kupfer; Zink und Aluminium, insbesondere auf Zink- oder Aluminiumlegierungen. Nachdem der organische Harzfilm elektrophoretisch aufgetragen worden ist, wird das Substrat in entmineralisiertem Wasser gewaschen, getrocknet und bei hohen Temperaturen, beispielsweise bis zu 260°C, thermisch behandelt. Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1:

Herstellung von N,N'-Bis(3-phenyl-2-propenyliden)-1,6-hexandiamin

Cinnamylaldehyd (198,2g, 1,5 mol) wird einer 1,6-Hexandiaminlösung (87,2g, 0,75 mol) in Toluol (400 ml) vorsichtig zugegeben. Eine leichte Wärmeabgabe bis zu 60°C ist zu beobachten. Die entstandene Lösung wird bis zum Rückfluß erhitzt, bis sich Wasser (27 ml, 1,5 mol) entwickelt. Durch Eindampfen der Lösung erhält man 250,7g eines braunen zähflüssigen Öls. ¹H NMR: δ 1,0–2,85 (breite Streifen 8H); δ 3,6 (Triplet 4H); δ 6,82–8,22 (breites Multiplett 16H).

Elementaranalyse: Theorie für $C_{24}H_{28}N_2$: C. 83,72; H. 8,14; N. 8,14%.
Nachgewiesen: C. 83,61; H. 8,35; N. 8,05%.

Beispiel 2:

Herstellung von N-(3-Phenyl-2-propenyliden)-Cyclohexylamin

Cinnamylaldehyd (26,43 g, 0,2 mol) wird einer Cyclohexylaminlösung (19,84 g, 0,2 mol) in Toluol (40 ml) vorsichtig zugegeben. Eine leichte Wärmeabgabe bis zu 37°C ist zu beobachten. Die entstandene Lösung wird bis zum Rückfluß erhitzt, bis sich Wasser (3,6 ml) entwickelt. Durch Eindampfen der Lösung erhält man 39 g eines braunen Öls.
 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 0,85–2,2 (10H); δ 3,14 (1H); δ 6,90 (2H); δ 7,34 (5H); δ 8,08 (1H).

Elementaranalyse: Theorie für $C_{15}H_{19}N$: C. 84,5; H. 8,9; N. 6,6%.
Nachgewiesen: C. 83,1; H. 8,97; N. 6,98%.

Beispiel 3:

Herstellung von N(3-Phenyl-2-propenyliden)-1-butylamin

Cinnamylaldehyd (26,43 g, 0,2 mol) wird einer n-Butylaminlösung (14,63 g, 0,2 mol) in Toluol (200 ml) vorsichtig zugegeben. Eine leichte Wärmeabgabe bis zu 34°C ist zu beobachten. Die entstandene Lösung wird bis zum Rückfluß erhitzt, bis sich Wasser (3,6 ml) entwickelt. Durch Eindampfen der Lösung erhält man 36,5 g eines braunen Öls.
 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 0,5–1,83 (7OH); δ 3,55 (2H); δ 6,98 (2H); δ 7,38 (5H); δ 8,14 (1H).

Elementaranalyse: Theorie für $C_{13}H_{17}N$: C. 83,42; H. 9,09; N. 7,49%.
Nachgewiesen: C. 81,2; H. 8,5; N. 7,1%.

Beispiel 4:

Elektrotauchbeschichtungen

A) Herstellung des Elektrotauchbades

507,2 g Propylenglycolmonophenylether, 17,6 g Milchsäure, 3,5 g nichtionogenem Detergent und 9 g des in der Tabelle aufgeführten Korrosionsinhibitors vermischt. Das Gemisch wird durch Rühren homogenisiert, und unter raschem Rühren werden langsam in drei Teilen insgesamt 468 g Wasser zugegeben. Die entstandene Emulsion hat einen pH-Wert von 4,9 und einen Feststoffgehalt von 18%.
Unter Rühren werden 95 g einer grauen Pigmentpaste (die Carbon Black, Titandioxid und Aluminiumsilikat enthält) zu 430 g dieser Emulsion zugegeben. Schließlich gibt man langsam 475 g Wasser hinzu. Dieses Bad weist einen Feststoffgehalt von 20% und einen pH-Wert von 5,2 auf. Die Konzentration des Korrosionsinhibitors beträgt 4 g/l oder 2% bezüglich der Feststoffe.

B) Elektrophoretisches Auftragen

Die Beschichtung wird elektrophoretisch auf kaltgewalzte Stahlplatten (7,5 cm × 15 cm) aufgetragen, die mit Chemphos® 168 (Chemfil Corp.) zinkphosphatisiert sind. Das Auftragen erfolgt 2 Minuten lang bei einer Temperatur von 29°C und einer Spannung von 200 V. Anschließend werden die Platten mit Wasser gewaschen, durch einen Luftstrom getrocknet und 30 Minuten bei a) 176°C und b) 163°C thermisch behandelt. Die entstandenen Beschichtungen weisen eine Dicke von etwa 25 µm auf.

C) Testverfahren

Die Beschichtungsfilme werden mit einem Bonder-205-Schneidgerät geschnitten. Der Schnitt hat eine Größe von 70 mm × 0,5 mm. Die geschnittenen Platten werden entsprechend dem Testverfahren TM54–56 von General Motors in einem vierwöchigen Prüfversuch getestet. Zu diesem Zweck erfolgt in der ersten Woche ein tägliches 15minütiges Eintauchen in eine 5%ige NaCl-Lösung, bei Zimmertemperatur läßt man die Platten 75 min und in einem Dampfraum mit einer relativen Feuchtigkeit von 85% 22,5 Stunden bei 60°C liegen. Nachdem 5 solcher Zyklen durchlaufen wurden (Montag bis Freitag), werden die Probestücke 2 Tage (Sonnabend und Sonntag) bei 60°C/85% relative Feuchtigkeit im Dampfraum aufbewahrt. In der zweiten, dritten und vierten Woche umfaßt der tägliche Zyklus eine einstündige Trockenlagerung bei 60°C, eine 30minütige Lagerung bei –23°C, ein 15minütiges Eintauchen in eine 5%ige NaCl-Lösung, eine 75minütige Lagerung bei Zimmertemperatur, und bei 60°C/85% relative Feuchtigkeit verbleiben die Probestücke 21,5 Stunden im Dampfraum. Nachdem 5 solcher Zyklen durchlaufen wurden (Montag bis Freitag), werden die Probestücke 2 Tage (Sonnabend und Sonntag) bei 60°C/85% relative Feuchtigkeit im Dampfraum aufbewahrt.
Nach diesem vierwöchigen Prüfversuch werden die Probestücke mit warmem Wasser gewaschen, und die Lackteile, die nicht fest anhaften, werden abgekratzt.
In Tabelle 1 wird die Breite des korrodierten Bereiches angegeben.

Tabelle 1

Zugegebener Korrosionsinhibitor	Temperatur bei der thermischen Behandlung	Breite des korrodierten Bereiches (mm)
ohne	176°C	13
2% Cl-I	176°C	0-1
ohne	163°C	> 35
2% Cl-I	163°C	1-2

Der gleiche Versuch wurde mit Stahlplatten durchgeführt, die mit Bonderite® 925 (Parker Chem. Co) zinkphosphatisiert waren. Die Ergebnisse werden in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Zugegebener Korrosionsinhibitor	Temperatur bei der thermischen Behandlung	Breite des korrodierten Bereiches (mm)
ohne	176°C	7
2% Cl-I	176°C	0-1
ohne	163°C	> 25
2% Cl-I	163°C	4

Cl-I = N-(3-Phenyl-2-propenyliden)cyclohexylamin