



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 15 322 T2 2005.10.27**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 177 263 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C09D 5/44**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 15 322.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/09423**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 921 937.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/64991**

(86) PCT-Anmeldetag: **07.04.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **02.11.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **06.02.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **27.10.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **27.10.2005**

(30) Unionspriorität:
298104 22.04.1999 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:
PPG Industries Ohio, Inc., Cleveland, Ohio, US

(72) Erfinder:
**KARABIN, F., Richard, Ruffs Dale, US; KAYLO, J.,
Alan, Glenshaw, US**

(74) Vertreter:
**Sternagel, Fleischer, Godemeyer & Partner,
Patentanwälte, 51429 Bergisch Gladbach**

(54) Bezeichnung: **YTTRIUM ENTHALTENDE ELEKTROTAUHLACKBÄDER**

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

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf verbesserte Beschichtungszusammensetzungen und besonders auf Elektrotauchbäder, die eine Harzphase enthalten, welche in einem wässrigen Medium dispergiert ist, wobei die Harzphase ein ionisches, elektrophoretisch abscheidbares Harz umfasst, ein Härtungsmittel hierfür und eine Yttrium-Quelle, und auf ihre Verwendung im Verfahren der elektrophoretischen Abscheidung.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Die Elektrophorese als Verfahren zum Aufbringen einer Beschichtung beinhaltet die Ablagerung einer einen Film bildenden Zusammensetzung auf einem leitfähigen Substrat unter dem Einfluß eines angelegten elektrischen Potentials. Die Elektrophorese hat in der Beschichtungsindustrie zunehmende Bedeutung erlangt, weil die Elektrophorese im Vergleich mit Beschichtungsverfahren, die keine Elektrophorese verwenden, eine erhöhte Lackverwertung, einen verbesserten Korrosionsschutz und eine geringe Umweltverschmutzung bietet.

[0003] Ursprünglich wurde Elektrophorese so durchgeführt, dass das Werkstück, das beschichtet werden sollte, als Anode diente. Dies wurde vertraut als anionische Elektrophorese bezeichnet. 1972 wurde jedoch die kationische Elektrophorese kommerziell eingeführt. Seither hat die kationische Elektrophorese stetig an Beliebtheit gewonnen und ist heute bei weitem das am meisten vorherrschende Verfahren der Elektrophorese. In der ganzen Welt erhalten mehr als 80 Prozent aller produzierten Motorfahrzeuge eine Erstbeschichtung durch kationische Elektrophorese.

[0004] Typischerweise umfassen elektrophoretisch abscheidbare Beschichtungen ein elektrophoretisch abscheidbares, einen Film bildendes Polymer und ein Härtungsmittel in Kombination unter anderem mit Farbstoffen. Bleihaltige Farbstoffe wie Bleisilicochromat, basisches Bleisilikat, Bleichromat und Bleisulfat werden oft in elektrophoretisch abscheidbaren Beschichtungen verwendet, weil sie dem elektrophoretisch beschichteten Gegenstand eine vorzügliche Korrosionsbeständigkeit verleihen. Jedoch löst die Säure, die in kationischen Elektrotauchbädern verwendet wird, oft einen Teil der den Bleifarbstoff bildenden Bleisalze, die in der wässrigen Phase des Elektrotauchbades löslich sind. Diese Bleisalze gelangen oft in das Ultrafiltrat des Bades und machen so die Entfernung und nachfolgende Entsorgung von metallischem Blei und/oder von ionischen oder organischen bleihaltigen Materialien erforderlich.

[0005] In den letzten Jahren wurde aus Umweltschutzgründen, vor allem in Europa und Japan, die Verwendung bleifreier Beschichtungen gefordert. Obwohl Oberflächenbeschichtungen von hervorragender Qualität mit Hilfe der kationischen Elektrophorese bleifreier Beschichtungen erreicht werden können, kann die Entfernung der korrosionshemmenden Bleifarbstoffe zu einer verringerten Korrosionsbeständigkeit dieser Beschichtungen führen, vor allem bei Verwendung mit unbehandelten oder schlecht vorbehandelten Materialien aus Stahl.

[0006] U.S. Patent Nr. 4,789,441 legt eine metallische Beschichtung auf einem Material offen, welche durch kombinierte Elektrophorese einer metallischen Matrix aus Nickel, Kobalt, oder Eisen, die Partikel von CrAlM_2 enthält, wobei M Yttrium, Silizium oder Titan ist, aufgebracht wird. Die kombinierte elektrophoretische metallische Beschichtung verleiht Materialien, die in einer aggressiven Umgebung verwendet werden, Korrosionsbeständigkeit, und ist besonders für Gasturbinenschaufeln nützlich. Diese „Beschichtung“ ist in ihrem Wesen vollständig metallisch und muss bei Temperaturen von mehr als 700°C , vorzugsweise von über 1100°C , mit dem Material verschmolzen werden, um eine Diffusion der abgelagerten Metalle in das Material zu erreichen. Solche Beschichtungen sind für eine allgemeine Verwendung in gebräuchlichen industriellen Anwendungen zur Lackierung ungeeignet.

[0007] EP-A-554 023 legt eine Beschichtungszusammensetzung offen, die für die Verwendung als Korrosionsschutz für Metalle durch Elektrophorese geeignet ist, wobei diese Zusammensetzung ein organisches, einen Film bildendes Bindemittel und unter anderem ein wasserunlösliches Yttrium-Salz einer Carboxylsäure umfasst.

[0008] Die Verwendung von Yttrium zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit konventioneller organischer Beschichtungen ist im Fachgebiet nicht bekannt. Auch die Wirksamkeit von Yttrium-Verbindungen, die in wässrigen Medien löslich sind, als Korrosionshemmer bei konventionellen, kationischen, elektrophoretisch

abscheidbaren Beschichtungen ist nicht bekannt. Es wäre daher von Vorteil, ein bleifreies Elektrottauchbad zur Verfügung zu stellen, welches eine Yttrium-Quelle enthält, die eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit der elektrophoretisch beschichteten metallischen Materialien, speziell unbehandelter Stahl, zur Verfügung stellt.

Zusammenfassung der Erfindung

[0009] Gemäß der vorliegenden Erfindung eine Beschichtungszusammensetzung umfassend (a) ein Harz, das Gruppen mit aktivem Wasserstoff enthält und (b) ein Härtungsmittel mit funktionellen Gruppen, die mit den Gruppen mit aktivem Wasserstoff von (a) reaktiv sind. Die Zusammensetzung enthält etwa 0,005 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise nicht mehr als 2,5 Prozent und noch bevorzugter nicht mehr als 1,0 Gewichtsprozent Yttrium (gemessen als elementares Yttrium), bezogen auf das Gesamtgewicht der Harzfeststoffe.

[0010] In einer besonderen Ausführungsform besteht die Erfindung aus einem Elektrottauchbad, hat eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit und umfasst eine Harzphase, die in einem wässrigen Medium dispergiert ist. Die Harzphase umfasst die folgenden Bestandteile:

- (a) ein ionisches elektrophoretisch abscheidbares Harz, das Gruppen mit aktivem Wasserstoff enthält und
- (b) ein Härtungsmittel mit funktionellen Gruppen, die mit den Gruppen mit aktivem Wasserstoff von (a) reaktiv sind.

[0011] Eine in wässrigen Medien lösliche Yttrium-Verbindung liegt im Elektrottauchbad in einer Menge von etwa 0,005 Gewichtsprozent bis etwa 5 Gewichtsprozent vor, oder alternativ in einer Menge von etwa 10 ppm bis etwa 10.000 ppm Yttrium (gemessen als elementares Yttrium), bezogen auf des Gewicht des Elektrottauchbads.

[0012] Es wird auch ein Verfahren zur elektrophoretischen Beschichtung eines leitfähigen Substrats zur Verfügung gestellt, wobei das Substrat als geladene Elektrode in einem Stromkreis, der diese Elektrode und eine entgegengesetzt geladene Gegenelektrode umfasst, dient, wobei diese Elektroden in einem wässrigen, oben beschriebenen Elektrottauchbad eintauchen, und metallische Substrate, die mit diesem Verfahren beschichtet werden.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0013] Allgemein umfasst das Elektrottauchbad der vorliegenden Erfindung eine Harzphase, die in einem wässrigen Medium dispergiert ist, worin die Harzphase folgende Bestandteile umfasst:

- (a) ein ionisches elektrophoretisch abscheidbares Harz, das Gruppen mit aktivem Wasserstoff enthält und
- (b) ein Härtungsmittel mit funktionellen Gruppen, die mit den Gruppen mit aktivem Wasserstoff von (a) reaktiv sind,

worin das Elektrottauchbad eine in wässrigen Medien lösliche Yttrium-Verbindung in einer Menge von etwa 10 ppm bis etwa 10.000 ppm, vorzugsweise nicht mehr als etwa 5.000 ppm und noch bevorzugter nicht mehr als etwa 1.000 ppm Gesamt-Yttrium (gemessen als elementares Yttrium) enthält.

[0014] Bei einem Gehalt von weniger als 10 ppm Gesamt-Yttrium, bezogen auf das Gewicht des Elektrottauchbads, wird keine nennenswerte Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit des elektrophoretisch beschichteten Substrats beobachtet. Bei einem Yttrium-Gehalt von 10.000 ppm und mehr können die Stabilität und die Anwendungscharakteristika des Elektrottauchbads negativ beeinflusst werden.

[0015] Lösliche Yttrium-Verbindungen können als Yttrium-Quelle in den Elektrottauchbädern der Erfindung dienen. Beispiele von Yttrium-Quellen, die für eine Verwendung im bleifreien Elektrottauchbad der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind lösliche organische und anorganische Yttrium-Salze wie zum Beispiel Yttriumacetat, Yttriumchlorid, Yttriumformiat, Yttriumcarbonat, Yttriumsulfamat, Yttriumlactat und Yttriumnitrat. Wenn das Yttrium dem Elektrottauchbad als wässrige Lösung zugegeben werden soll, ist Yttriumnitrat, eine leicht verfügbare Yttrium-Verbindung, eine bevorzugte Yttrium-Quelle. Andere Yttrium-Verbindungen, die zur Verwendung in den Elektrottauchbädern der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind organische und anorganische Yttrium-Verbindungen wie zum Beispiel Yttriumbromid, Yttriumhydroxid, Yttriummolybdat, Yttriumsulfat, Yttriumsilikat und Yttriumoxalat. Organo-Yttrium-Komplexe und metallisches Yttrium können auch verwendet werden.

[0016] Neben den vorerwähnten Yttrium-Verbindungen enthalten die Elektrottauchbäder der vorliegenden Erfindung auch ein ionisches, bevorzugt kationisches, elektrophoretisch abscheidbares Harz, das Gruppen mit aktivem Wasserstoff enthält, als wesentliches, einen Film bildendes Polymer. Es ist eine große Zahl von elek-

trophoretisch abscheidbaren, einen Film bildenden Polymeren bekannt und kann in den Elektrottauchbädern der vorliegenden Erfindung verwendet werden, solange die Polymere „in Wasser dispergierbar“ sind, d.h. dazu geeignet sind, in Wasser gelöst, dispergiert oder emulgiert zu werden. Ein in Wasser dispergierbares Polymer ist von seinem Wesen her ionisch, das heisst, dass das Polymer anionische funktionelle Gruppen enthalten wird, um eine negative Ladung zu verleihen, oder, wie es bevorzugt wird, kationische funktionelle Gruppen, um eine positive Ladung zu verleihen.

[0017] Beispiele für Harze, die einen Film bilden und für eine Verwendung in anionischen Elektrottauchbädern geeignet sind, sind mit Lauge löslich gemachte Polymere, die Carbonsäure enthalten, wie zum Beispiel das Reaktionsprodukt oder Addukt eines trocknenden Öls oder halb-trocknenden Fettsäureesters mit einer Dicarbonsäure oder einem -Anhydrid und das Reaktionsprodukt eines Fettsäureesters, ungesättigter Säure oder Anhydrids und jeglicher zusätzlicher ungesättigter modifizierender Materialien, die weiter mit Polyol zur Reaktion gebracht werden. Auch geeignet sind die zumindest teilweise neutralisierten Interpolymere von Hydroxyalkylestern ungesättigter Carbonsäuren, ungesättigter Carbonsäure und mindestens einem anderen ethylenartig ungesättigten Monomer. Noch ein weiteres geeignetes, elektrophoretisch abscheidbares Harz umfasst ein Alkyd-Aminoplast-Bindemittel, d.h. ein Bindemittel, das ein Alkyd-Harz oder ein Aminoaldehyd-Harz enthält. Noch eine weitere anionische elektrophoretisch abscheidbare Harzzusammensetzung umfasst gemischte Ester eines harzartigen Polyols. Diese Zusammensetzungen sind in U.S. Patent Nr. 3,749,657 in Spalte 9, Zeilen 1 bis 75 und Spalte 10, Zeilen 1 bis 13, ausführlich beschrieben, die hier alle unter Bezugnahme aufgenommen werden. Es können auch andere als Säure fungierenden Polymere verwendet werden, wie zum Beispiel phosphatiertes Polyepoxid oder phosphatierte Acryl-Polymere, die den Fachleuten gut bekannt sind.

[0018] Wie oben erwähnt wird es bevorzugt, dass das ionische elektrophoretisch abscheidbare Harz, das Gruppen mit aktivem Wasserstoff enthält (a) kationisch und zur Abscheidung an einer Kathode tauglich ist. Beispiele solcher kationischer, einen Film bildenden Harze schließen Harze, die Gruppen mit Aminsalz enthalten, ein, wie zum Beispiel die mit Säure löslich gemachten Reaktionsprodukte von Polyepoxiden und primären oder sekundären Aminen wie zum Beispiel die in den U.S. Patenten Nr. 3,663,389, 3,984,299, 3,947,338 und 3,947,339 beschriebenen. Üblicherweise werden diese Harze, die Gruppen mit Aminsalz enthalten, in Kombination mit einem Härtungsmittel mit blockiertem Isocyanat verwendet. Das Isocyanat kann total blockiert sein, wie in dem oben erwähnten U.S. Patent Nr. 3,984,299 beschrieben, oder das Isocyanat kann partiell blockiert sein und mit dem Harzgerüst zur Reaktion gebracht worden sein, wie zum Beispiel in U.S. Patent Nr. 3,947,338 beschrieben. Es können auch Zusammensetzungen mit einer Komponente wie im U.S. Patent Nr. 4,134,866 und DEOS Nr. 2,707,405 beschrieben als Harz, das einen Film bildet, verwendet werden. Neben den Epoxyamin-Reaktionsprodukten können Harze, die einen Film bilden, auch aus den kationischen Acrylharzen wie zum Beispiel den in den U.S. Patenten Nr. 3,455,806 und 3,928,157 beschriebenen ausgewählt werden.

[0019] Neben den Harzen, die Gruppen mit Aminsalz enthalten, können auch Harze, die Gruppen mit quartärem Ammoniumsalz enthalten, verwendet werden. Beispiele solcher Harze sind solche, die entstehen, wenn ein organisches Polyepoxid mit einem tertiären Ammoniumsalz zur Reaktion gebracht wird. Solche Harze sind in den U.S. Patenten Nr. 3,962,165, 3,975,346 und 4,001,101 beschrieben. Beispiele für andere kationische Harze sind Harze, die Gruppen mit tertiärem Sulfoniumsalz enthalten, und Harze, die Gruppen mit quartärem Phosphoniumsalz enthalten, wie zum Beispiel jeweils die in den U.S. Patenten Nr. 3,793,278 und 3,984,922 beschriebenen. Es können auch einen Film bildende Harze, die über Umesterung aushärten wie zum Beispiel in der Europäischen Anmeldung Nr. 12463 beschrieben, verwendet werden. Weiter können kationische Zusammensetzungen, die aus Mannich-Basen hergestellt werden wie zum Beispiel in U.S. Patent Nr. 4,134,932 beschrieben, verwendet werden.

[0020] Harze, für die die vorliegende Erfindung besonders gilt, sind die positiv geladenen Harze, die Gruppen mit primären oder sekundären Aminen enthalten. Solche Harze sind in den U.S. Patenten Nr. 3,663,389, 3,947,339 und 4,116,900 beschrieben. In U.S. Patent Nr. 3,947,339 wird ein Polyketimin-Derivat eines Polyamins wie zum Beispiel Diethylentriamin oder Triethylentetramin mit einem Polyepoxid zur Reaktion gebracht. Wenn das Reaktionsprodukt mit Säure neutralisiert und in Wasser dispergiert wird, werden Gruppen mit freien primären Aminen erzeugt. Entsprechende Produkte werden auch gebildet, wenn Polyepoxid mit einem Überschuss von Polyaminen wie zum Beispiel Diethylentriamin oder Triethylentetramin zur Reaktion gebracht und das überschüssige Polyamin mit Vakuum aus der Reaktionsmischung abgereichert wird. Solche Produkte sind in den U.S. Patenten Nr. 3,663,389 und 4,116,900 beschrieben.

[0021] Das oben beschriebene ionische elektrophoretisch abscheidbare Harz, das aktiven Wasserstoff enthält, ist im Elektrottauchbad der Erfindung in Mengen von etwa 1 bis etwa 60 Gewichtsprozent, bevorzugt etwa 5 bis etwa 25 Gewichtsprozent vorhanden, bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrottauchbads.

[0022] Die Harzphase des Elektrotauchbads der vorliegenden Erfindung umfasst weiter (b) ein Härtungsmittel, welches darauf abgestimmt ist, mit den Gruppen mit aktivem Wasserstoff des unmittelbar zuvor beschriebenen ionischen elektrophoretisch abscheidbaren Harzes (a) zu reagieren. Sowohl blockierte organische Polyisocyanate als auch Aminoplast-Härter sind für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet, obwohl blockierte Isocyanate hier für die kationische Elektrophorese bevorzugt werden.

[0023] Aminoplast-Harze, die das bevorzugte Härtungsmittel für die anionische Elektrophorese sind, sind die Kondensationsprodukte von Aminen oder Amiden mit Aldehyden. Beispiele für geeignete Amine oder Amide sind Melamin, Benzoguanamin, Harnstoff und ähnliche Verbindungen. Im Allgemeinen ist der verwendete Aldehyd Formaldehyd, obwohl die Produkte auch aus anderen Aldehyden wie zum Beispiel Acetaldehyd oder Furfural hergestellt werden können. Die Kondensationsprodukte enthalten Methylol-Gruppen oder ähnliche Alkylol-Gruppen, abhängig von dem jeweiligen eingesetzten Aldehyd. Bevorzugt werden diese Methylol-Gruppen durch Reaktion mit einem Alkohol verethert. Verschiedene Alkohole, die eingesetzt werden, schließen monohydrische Alkohole, die zwischen 1 und 4 Kohlenstoff-Atome enthalten, ein, wie zum Beispiel Methanol, Ethanol, Isopropanol und n-Butanol, wobei Methanol bevorzugt wird. Aminoplast-Harze sind kommerziell von American Cyanamid Co. unter der Marke CYMEL und von Monsanto Chemical Co. unter der Marke RESIMENE erhältlich.

[0024] Die Aminoplast-Härtungsmittel werden üblicherweise in Verbindung mit dem anionischen elektrophoretisch abscheidbaren Harz, das aktiven Wasserstoff enthält, in Mengen eingesetzt, die von etwa 5 bis etwa 60 Gewichtsprozent reichen, vorzugsweise von etwa 20 bis etwa 40 Gewichtsprozent, wobei die Prozentsätze auf das Gesamtgewicht der Harzfeststoffe im Elektrotauchbad bezogen sind.

[0025] Die bevorzugten Härtungsmittel zur Verwendung bei der kationischen Elektrophorese sind blockierte organische Polyisocyanate. Die Polyisocyanate können total blockiert sein wie in U.S. Patent Nr. 3,984,299 Spalte 1, Zeilen 1 bis 68, Spalte 2 und Spalte 3, Zeilen 1 bis 15 beschrieben, oder sie können partiell blockiert und mit dem Harzgerüst zur Reaktion gebracht worden sein wie in U.S. Patent Nr. 3,947,338 Spalte 2, Zeilen 65 bis 68, Spalte 3 und Spalte 4, Zeilen 1 bis 30 beschrieben, die hier unter Bezugnahme aufgenommen werden. Mit „blockiert“ ist gemeint, dass die Isocyanat-Gruppen mit einer Verbindung zur Reaktion gebracht worden sind, so dass die resultierende blockierte Isocyanat-Gruppe bei Raumtemperatur stabil gegen aktive Wasserstoffe ist, aber mit aktiven Wasserstoffen in dem einen Film bildenden Polymer bei erhöhten Temperaturen, üblicherweise zwischen 90°C und 200°C reaktiv ist.

[0026] Geeignete Polyisocyanate schließen aromatische und aliphatische Polyisocyanate ein, einschließlich cycloaliphatische Polyisocyanate, und typische Beispiele beinhalten Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat(MDI), 2,4-oder 2,6-Toluoldiisocyanat(TDI), einschließlich Mischungen davon, p-Phenylendiisocyanat, Tetramethylen- und Hexamethylenendiisocyanate, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, Mischungen von Phenylmethan-4,4'-diisocyanat und Polymethylenpolyphenylisocyanat.

[0027] Höhere Polyisocyanate wie Triisocyanate können verwendet werden. Ein Beispiel würde Triphenylmethan-4,4',4"-tiisocyanat einschließen. Isocyanat()-präpolymere mit Polyolen wie zum Beispiel Neopentylglycol und Trimethylolpropan und mit polymeren Polyolen wie zum Beispiel Polycaprolactondiole und -triole(NCO/OH-Äquivalent-Verhältnis größer als 1) können auch verwendet werden.

[0028] Die Polyisocyanat-Härtungsmittel werden üblicherweise in Verbindung mit dem kationischen elektrophoretisch abscheidbaren Harz, das aktiven Wasserstoff enthält, in Mengen eingesetzt, die von etwa 5 bis etwa 60 Gewichtsprozent reichen, vorzugsweise von etwa 20 bis etwa 50 Gewichtsprozent, wobei die Prozentsätze auf das Gesamtgewicht der Harzfeststoffe im Elektrotauchbad bezogen sind.

[0029] Die wässrigen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung haben die Form einer wässrigen Dispersion. Die Bezeichnung „Dispersion“ wird als zweiphasiges, transparentes, durchscheinendes oder lichtundurchlässiges harzartiges System aufgefasst, in dem das Harz in der dispergierten und das Wasser in der kontinuierlichen Phase ist. Die durchschnittliche Partikelgröße der Harzphase ist üblicherweise weniger als 1,0 und gewöhnlich weniger als 0,5 Mikron, vorzugsweise weniger als 0,15 Mikron.

[0030] Die Konzentration der Harzphase im wässrigen Medium beträgt mindestens 1 und gewöhnlich von etwa 2 bis etwa 60 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Dispersion. Wenn die Komponenten der vorliegenden Erfindung die Form von Harzkonzentraten haben, haben sie üblicherweise einen Gehalt von etwa 20 bis 60 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Dispersion.

[0031] Elektrotauchbäder der Erfindung werden üblicherweise als zwei Komponenten bereitgestellt: (1) eine klare Harzzufuhr, die gewöhnlich das ionische elektrophoretisch abscheidbare Harz, das aktiven Wasserstoff enthält, d.h. das Hauptpolymer, das einen Film bildet, das Härtungsmittel und alle zusätzlichen, in Wasser dispergierbaren nicht pigmentierten Komponenten einschließt, und (2) eine Farbstoffpaste, die gewöhnlich einen oder mehrere Farbstoffe, ein in Wasser dispergierbares Mahlarz, das dasselbe wie das Hauptpolymer, das einen Film bildet, oder davon verschieden sein kann, und optional Zusätze wie Benetzung- oder Dispersionshilfen einschließt. Die Komponenten (1) und (2) des Elektrotauchbads sind in einem wässrigen Medium dispergiert, das Wasser und üblicherweise Koaleszenzmittel umfasst.

[0032] Man sollte sich darüber klar sein, dass es verschiedene Verfahren gibt, mit denen die Yttrium-Verbindung in das Elektrotauchbad aufgenommen werden kann. Eine lösliche Yttrium-Verbindung kann „pur“ zugegeben werden, das heisst dem Bad direkt ohne vorherige Mischung oder Reaktion mit anderen Komponenten zugegeben werden. Alternativ kann eine lösliche Yttrium-Verbindung der vordispersierten klaren Harzzufuhr, die das ionische Harz, das Härtungsmittel und/oder jegliche andere nicht pigmentierte Komponente einschließen kann, zugegeben werden. Vorzugsweise wird eine lösliche Yttrium-Verbindung „pur“ dem Elektrotauchbad zugegeben. Unlösliche Yttrium-Verbindungen und/oder Yttrium-Farbstoffe werden andererseits vorzugsweise mit der Komponente der Farbstoffpaste vor der Zugabe der Paste zu dem Elektrotauchbad vorgemischt.

[0033] Das Elektrotauchbad der vorliegenden Erfindung kann Yttrium als alleinige korrosionshemmende anorganische Komponente enthalten oder kann mit anderen korrosionshemmenden anorganischen oder organischen Komponenten ergänzt werden, wie zum Beispiel mit Calcium, Wismut oder Polyphenolen wie zum Beispiel als Phenol funktionelle Polymere. Vorzugsweise ist das Elektrotauchbad im Wesentlichen frei von Blei.

[0034] Das Elektrotauchbad der vorliegenden Erfindung hat üblicherweise einen Gehalt von Harzfeststoffen im Bereich zwischen etwa 5 bis 25 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrotauchbads.

[0035] Wie oben erwähnt kann das wässrige Medium neben Wasser ein Koaleszenzmittel enthalten. Nützliche Koaleszenzmittel schließen Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ester, Ether und Ketone ein. Die bevorzugten Koaleszenzmittel schließen Alkohole, Polyole und Ketone ein. Spezifische Koaleszenzmittel schliessen Isopropanol, Butanol, 2-Ethylhexanol, Isophoron, 2-Methoxypentanone, Ethylen und Propylenglycol, sowie die Monoethyl-, Monobutyl und Monohexyl-Ether von Ethylenglycol ein. Die Menge des Koaleszenzmittels liegt üblicherweise zwischen etwa 0,01 und 25 Prozent und, wenn verwendet, vorzugsweise zwischen etwa 0,05 und etwa 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des wässrigen Mediums.

[0036] Wie oben diskutiert können eine Farbstoffzusammensetzung und, falls gewünscht, verschiedene Zusätze wie zum Beispiel Tenside, Benetzungsmittel oder Katalysatoren in die Dispersion aufgenommen werden. Die Farbstoffzusammensetzung kann von herkömmlicher Art sein und Farbstoffe, zum Beispiel Eisenoxide, Strontiumchromat, Ruß, Kohlenstaub, Titandioxid, Talk, Bariumsulfat umfassen, wie auch Farbpigmente wie zum Beispiel Cadmiumgelb, Cadmiumrot, Chromgelb und ähnliche. Der Farbstoffgehalt der Dispersion wird üblicherweise als Verhältnis Farbstoff-zu-Harz angegeben. Bei Anwendung dieser Erfindung ist, wenn Farbstoff eingesetzt wird, das Farbstoff-zu-Harz-Verhältnis gewöhnlich im Bereich zwischen etwa 0,02 und 1:1. Die anderen oben erwähnten Zusätze liegen gewöhnlich in Mengen von etwa 0,01 bis 3 Gewichtsprozent in der Dispersion vor, bezogen auf das Gewicht der Harzfeststoffe.

[0037] Die elektrophoretisch abscheidbaren Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können durch Elektrophorese auf eine Vielzahl elektrisch leitender Materialien, speziell Metalle wie zum Beispiel unbehandelter Stahl, galvanisierter Stahl, Aluminium, Kupfer, Magnesium und leitende, mit Kohle beschichtete Materialien angewendet werden. Die angelegte Spannung für die Elektrophorese kann variiert werden und kann von 1 Volt bis zu mehreren Tausend Volt reichen, liegt aber üblicherweise zwischen 50 und 500 Volt. Die Stromdichte liegt üblicherweise zwischen 0,5 Ampere und 5 Ampere pro Quadratfuß und neigt dazu, während der Elektrophorese abzunehmen, was auf die Bildung eines isolierenden Films hindeutet.

[0038] Nachdem die Beschichtung durch Elektrophorese aufbracht wurde, wird sie üblicherweise durch Brennen bei erhöhten Temperaturen wie zum Beispiel etwa 90° bis etwa 260°C für etwa 1 bis etwa 40 Minuten gehärtet.

[0039] Die folgenden Beispiele, die jedoch nicht als Einschränkung der Erfindung auf ihre Einzelheiten angesehen werden können, erläutern die Erfindung. Alle Teile und Prozentangaben in den folgenden Beispielen ebenso wie in der gesamten Beschreibung beziehen sich auf das Gewicht, falls nicht anders angegeben.

Beispiele

[0040] Die Beispiele A und B beschreiben die Herstellung kationischer elektrolytisch abscheidbarer Harze, wobei Beispiel A auch einen Polyurethan-Crosslinker enthält. Die Beispiele C und D beschreiben jeweils die Herstellung von Pigmentmahlharzen, die quartäres Ammoniumsalz enthalten.

[0041] Die Beispiele AA und BB beschreiben die Herstellung einer Farbstoffpaste, die für die Verwendung in den Zusammensetzungen für die Elektrotauchbäder der Erfindung geeignet sind. Beispiele CC und DD beschreiben die Herstellung von Vormischungen für die Verwendung in den Zusammensetzungen für die Elektrotauchbäder der Beispiele 1 und 2, beziehungsweise der Beispiele 3 und 4. Beispiel EE beschreibt die Herstellung der Lösung mit löslichem Yttrium für die Verwendung den Zusammensetzungen für die Bäder der Beispiele 2 und 4. Tabelle 1 stellt die Verbesserung der Widerstandsfähigkeit gegen Kriechkorrosion nach Anritzen, die mit der Zugabe von einer Lösung mit löslichem Yttrium zu den bleifreien Zusammensetzungen für die Elektrotauchbäder der Erfindung beobachtet wurde, dar.

Beispiel A

[0042] Ein Polyurethan-Crosslinker wurde aus einer Mischung der folgenden Bestandteile hergestellt:

Bestandteile	Gewicht (Gramm)	Äquivalente
<u>Ansatz I:</u>		
BPA/EO Addukt ¹	2825,1	11,461
Ethanol	703	15,282
Propylenglycol	1161,4	---
	(15,282 Mol)	
Methylisobutylketon	710,8	---
<u>Ansatz II:</u>		
PAPI 2940	5042,9	38,204
Methylisobutylketon	1249,3	---

¹ Addukt von Bisphenol A und einem Diol, das 6 Ethylenoxid enthält, kommerziell als MACOL 98A

MODI von BASF Corp. erhältlich.

² Polymeres Methylendiphenyldiisocyanat, erhältlich bei The Dow Chemical Co..

[0043] In einen entsprechend ausgestatteten Rundkolben mit einem Fassungsvermögen von 12 Litern wurden die Bestandteile des Ansatzes I zugegeben. Unter leichtem Rühren wurden diese Bestandteile unter einer Stickstoffdecke auf eine Temperatur von 50°C erhitzt. PAPI 2940 wurde schrittweise über eine Spanne von etwa 2 Stunden zugegeben, wobei die Temperatur auf 110°C anstieg, gefolgt von einer Spülung mit etwa 176,6 Gramm Methylisobutylketon. Die Reaktionsmischung wurde bei 110°C gehalten, bis kein Isocyanat durch Infrarot-Spektroskopie mehr nachgewiesen wurde. Die verbleibenden 1072,7 Gramm Methylisobutylketon wurden dann der Reaktionsmischung zugegeben, die einen endgültigen Feststoffgehalt von etwa 83% hatte (1 Stunde bei 110°C).

[0044] Ein kationisches Harz wurde aus einer Mischung der folgenden Bestandteile hergestellt:

Bestandteile	Gewicht (Gramm)	Äquivalente
<u>Ansatz I:</u>		
Polyurethan-Crosslinker wie unmittelbar oben beschrieben	3658,1	
EPON 880 ¹	1971,6	10,487
Bisphenol A	760,4	6,7
BPA/EO Addukt ²	2,5	0,005
TETRONIC 150R1 ³	0,6	---
Lösungsmittel ⁴	192,1	---
<u>Ansatz II:</u>		
Aminopropyl-diethanolamin ⁵	259,5	3,204
Diethanolamin	181,1	1,725
Benzyldimethylamin	3,9	---

¹ Diglycidylether von Bisphenol A, kommerziell von Shell Oil und Chemical Co. erhältlich.

² Addukt hergestellt aus einem 1:2 Mol-Verhältnis von ethoxyliertem Bisphenol A (9 Mol Ethylenoxid pro Mol Bisphenol A) und Hexahydrophthalanhydrid, die in Anwesenheit von 0,05% Triethylamin-Katalysator gemischt und für 3,5 Stunden bei 100°C gehalten wurden

³ Tensid, kommerziell erhältlich bei BASF Corp.

⁴ Reaktionsprodukt aus 2 Mol Diethylenglycolmonobutyl-ether und 1 Mol Formaldehyd, 98% aktiv, hergestellt wie im U.S. Patent Nr. 4,891,111 an McCollum et al. beschrieben.

⁵ kommerziell erhältlich von der Huntsman Corporation.

[0045] In einen entsprechend ausgestatteten Rundkolben mit einem Fassungsvermögen von 12 Litern wurden die Bestandteile des Ansatzes I zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter leichtem Rühren durchgemischt und unter einer Stickstoffdecke auf eine Temperatur von etwa 75°C erhitzt, gefolgt von der Zugabe des Ansatzes II. Man ließ die Reaktionsmischung exotherm reagieren, und nachdem die exotherme Reaktion abgelaufen war, wurde die Reaktionstemperatur auf etwa 120° bis 123°C eingestellt und bei dieser Temperatur für etwa 2 Stunden gehalten. Die Reaktionsmischung hatte ein Epoxy-Äquivalentgewicht von mehr als 20.000 bezogen auf Feststoffe, einen Amingehalt von 0,77 Milliäquivalent pro Gramm bezogen auf Feststoffe und eine Viskosität nach Gardner-Holdt von S/T (nach Reduktion auf 50% Feststoffe mit 1-Methoxy-2-propanol).

[0046] Eine wässrige Dispersion des oben hergestellten kationischen Harzes wurde aus einer Mischung der folgenden Bestandteile hergestellt:

Bestandteile	Gewicht (Gramm)	Äquivalente
<u>Ansatz I:</u>		
Sulfaminsäure	155,1	1,597
Deionisiertes Wasser	4144,2	---
<u>Ansatz II:</u>		
Unmittelbar oben hergestelltes kationisches Harz	6700,0	
<u>Ansatz III:</u>		
Balsam-Kolophonium ¹	101,8	
<u>Ansatz IV</u>		
Deionisiertes Wasser	4162,8	

¹ 30%-Lösung von Balsam-Kolophonium (kommerziell erhältlich von Aldrich Chemical Company, Inc.)
in Methylisobutylketon.

[0047] Ansatz I wurde einem Bad, das mit einem Rührwerk ausgestattet war, zugegeben und auf eine Temperatur von 50°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde das kationische Harz zugegeben und für etwa 30 Minuten gemischt, bis es gründlich dispergiert war, wonach das Balsam-Kolophonium (Ansatz III) schrittweise zugegeben wurde. Das kationische Harz und das Balsam-Kolophonium wurden für 15 Minuten gemischt, wonach das deionisierte Wasser des Ansatzes IV zugegeben wurde. Die Dispersion wurde auf eine Temperatur von etwa 60° bis 65°C erhitzt und einem erniedrigten Druck von etwa 20 Inches Quecksilber über eine Spanne von etwa 2 Stunden ausgesetzt, währenddessen das Methylisobutylketon durch Vakuumdestillation entfernt wurde. Die resultierende Dispersion hatte einen Feststoffgehalt von 41,9% (1 Stunde bei 110°C),

Beispiel B

[0048] Ein kationisches Harz wurde aus einer Mischung der folgenden Bestandteile hergestellt:

Bestandteile	Gewicht (Gramm)	Äquivalente
<u>Ansatz I:</u>		
EPON 880	376,0	2,000
Bisphenol A	148,0	1,300
BPA/EO Addukt ¹	5,2	0,020
Lösungsmittel ²	59,6	
Ethyltriphenylphosphoniumiodid	0,53	
<u>Ansatz II:</u>		
Methylethanolamin	0,1	0,001
Diketimin ³	235,9	0,629

¹ Addukt von Bisphenol A und einem Diol, das 6 Ethylenoxid enthält, kommerziell als MACOL 98A MODI von BASF Corp. erhältlich.

² Reaktionsprodukt aus 2 Mol Diethylenglycolmonobutylether und 1 Mol Formaldehyd, 98% aktiv, hergestellt wie im U.S. Patent Nr. 4,891,111 an McCollum et al. beschrieben.

³ Diketimin abgeleitet von Diethylentriamin und Methylisobutylketon (73% Feststoffe im Methylisobutylketon), hergestellt wie im U.S. Patent Nr. 3,947,339 an Jerabek et al. beschrieben

[0049] In einen entsprechend ausgestatteten Rundkolben mit einem Fassungsvermögen von 5 Litern wurden unter leichtem Rühren die Bestandteile des Ansatzes I in der oben dargestellten Reihenfolge zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter einer Stickstoffdecke auf eine Temperatur von 125°C erhitzt, dann exotherm auf eine Temperatur von etwa 145° bis 160°C reagieren gelassen und anschließend für eine Stunde bei einer Temperatur von etwa 145°C gehalten. Die Reaktionsmischung wurde dann auf eine Temperatur von etwa 125°C abgekühlt, wonach die Bestandteile des Ansatzes II zugegeben wurden und die Reaktionsmischung für weitere zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten wurde. Nach der Periode gleicher Temperatur wurden etwa 85% des Reaktionsprodukts langsam in eine Essigsäurelösung (28,9 g (0,481 Äquivalente) und 190,0 Gramm deionisiertes Wasser) geschüttet und für 30 Minuten mischen gelassen. Es wurde zusätzlich deionisiertes Wasser zugegeben, um die Feststoffe in der Dispersion auf 36% zu reduzieren (1 Stunde bei 110°C). Die kationische Dispersion wurde dann im Vakuum abgereichert, um Methylisobutylketon zu entfernen.

Beispiel C

[0050] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines Pigmentmahlharzes, das ein quartäres Ammoniumsalz enthält. Beispiel C-1 beschreibt die Herstellung eines Agens, das Aminsäuresalze quaternisiert und Beispiel C-2 beschreibt die Herstellung eines Polymers, das Epoxy-Gruppen enthält und anschließend mit dem Aminsäuresalz aus Beispiel C-1 quaternisiert wird.

Beispiel C-1

[0051] Das Agens, welches Aminsäuresalz quaternisiert, wurde unter Verwendung des folgenden Verfahrens hergestellt:

[0052] In einen entsprechend ausgestatteten Rundkolben mit einem Fassungsvermögen von 5 Litern wurden 455 Gewichtsteile N,N-Dimethylethanolamin zugegeben. Unter leichtem Rühren wurden 660 Gewichtsteile PAPI 2940 (polymeres Diisocyanat, kommerziell erhältlich von Dow Chemical Co.) langsam über eine Spanne von 1,5 Stunden zugegeben, gefolgt von einer Spülung mit 22,1 Gewichtsteilen des oben für die Beispiele A und B erwähnten Lösungsmittels. Während dieser Zugabe ließ man die Reaktionsmischung bis zu einer Temperatur von etwa 89°C exotherm reagieren und hielt sie für etwa 1 Stunde bei dieser Temperatur, bis die Reaktion des Isocyanats vollständig abgeschlossen war, wie es durch Infrarot-Spektroskopie festgestellt wurde.

Zu diesem Zeitpunkt wurden 512 Gewichtsteile einer 88% wässrigen Milchsäurelösung über eine Spanne von 25 Minuten zugegeben, gefolgt von der Zugabe von etwa 2136,11 Gewichtsteilen deionisierten Wassers. Die Reaktionstemperatur wurde für etwa 6 Stunden bei etwa 80°C gehalten, bis ein stabiler Säurewert von 70,6 erreicht wurde.

Beispiel C-2

[0053] Das Polymer, welches quartäre Ammoniumsalzgruppen enthält, wurde unter Verwendung des folgenden Verfahrens hergestellt:

[0054] In einen entsprechend ausgestatteten Rundkolben mit einem Fassungsvermögen von 5 Litern wurden unter leichtem Rühren 528,8 Gewichtsteile EPON 828 (Polyglycidylether von Bisphenol A, kommerziell von Shell Oil und Chemical Co. erhältlich), 224,9 Gewichtsteile Bisphenol A, 83,7 Gewichtsteile des oben für die Beispiele A und B erwähnten Lösungsmittels und 0,5 Gewichtsteile Ethyltriphenylphosphoniumiodid zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf etwa 140°C erhitzt, exotherm auf etwa 180°C reagieren gelassen, dann auf etwa 160°C abgekühlt und bei dieser Temperatur für etwa 1 Stunde gehalten. Zu diesem Zeitpunkt hatte das polymere Produkt ein Epoxy-Äquivalentgewicht von 982,9. Die Reaktionsmischung wurde dann auf eine Temperatur von etwa 130°C abgekühlt, worauf etwa 164,9 Gewichtsteile des Lösungsmittels aus den Beispielen A und B zugegeben wurden und die Temperatur auf etwa 95° bis 100°C abgesenkt wurde, gefolgt von der Zugabe von etwa 418,4 Gewichtsteilen des Agens, welches Aminsäure quaternisiert, aus Beispiel C-1 über eine Spanne von 15 Minuten und anschließend gefolgt von der Zugabe von etwa 1428,1 Gewichtsteilen deionisierten Wassers. Die Reaktionstemperatur wurde für ungefähr 6 Stunden bei etwa 80°C gehalten, bis die Säurezahl des Reaktionsprodukts unter 1,0 abfiel. Das resultierende Pigmentmahlharz, das quartäre Ammoniumsalzgruppen enthält, wurde weiter mit etwa 334,7 Gewichtsteilendes Lösungsmittels aus den Beispielen A und B reduziert.

Beispiel D

[0055] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines zweiten Pigmentmahlharzes, das quartäre Ammoniumsalzgruppen enthält. Beispiel D-1 beschreibt die Herstellung eines Agens, das Aminsäuresalze quaternisiert und Beispiel D-2 beschreibt die Herstellung eines Polymers, das Epoxy-Gruppen enthält und anschließend mit dem Aminsäuresalz aus Beispiel C-1 quaternisiert wird.

Beispiel D-1

[0056] Das Agens, welches Aminsäuresalz quaternisiert, wurde unter Verwendung des folgenden Verfahrens hergestellt.

[0057] In einen entsprechend ausgestatteten Rundkolben mit einem Fassungsvermögen von 5 Litern wurden unter Rühren 267,4 Gewichtsteile N,N-Dimethylethanolamin zugegeben. Bei einer Temperatur von etwa 23°C wurden 396 Gewichtsteile PAPI 2940 langsam über eine Spanne von 1 Stunde zugegeben, gefolgt von einer Spülung mit etwa 13,9 Gewichtsteilen des oben für die Beispiele A und B erwähnten Lösungsmittels. Man ließ während dieser Zugabe die Reaktionsmischung bis etwa 90°C exotherm reagieren und hielt sie für etwa, 45 Minuten bei dieser Temperatur, bis das Verschwinden des Isocyanats durch Infrarot-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Zu diesem Zeitpunkt wurden 112,8 Gewichtsteile Dimethylcocoamin zugegeben gefolgt von der Zugabe von etwa 361,3 Gewichtsteilen einer 88% wässrigen Milchsäurelösung über eine Spanne von 15 Minuten. Dann wurden etwa 695,0 Gewichtsteile deionisierten Wassers zugegeben, und die Reaktionstemperatur wurde für etwa 3 Stunden bei etwa 85°C gehalten, bis ein stabiler Säurewert erreicht wurde

Beispiel D-2

[0058] Das Polymer, welches quartäre Ammoniumsalzgruppen enthält, wurde unter Verwendung des folgenden Verfahrens hergestellt:

[0059] In einen entsprechend ausgestatteten Rundkolben mit einem Fassungsvermögen von 5 Litern wurden 631,7 Gewichtsteile EPON 828, 268,7 Gewichtsteile Bisphenol A, 10,0 Gewichtsteile Lösungsmittel der Beispiele A und B und 0,6 Gewichtsteile Ethyltriphenylphosphoniumiodid zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf etwa 140°C erhitzt und exotherm auf eine Temperatur von etwa 180°C reagieren gelassen, wonach die Reaktionsmischung auf etwa 160°C abgekühlt und für etwa 1 Stunde gehalten wurde, bis zu einem Epoxy-Äquivalentgewicht von 991,0. Die Reaktionsmischung wurde weiter auf eine Temperatur von etwa 130°C

abgekühlt, und 421,2 Gewichtsteile ethoxyliertes Bisphenol A (6 Mol Ethylenoxid pro Mol Bisphenol A) wurden zugegeben. Das Abkühlen wurde dann fortgesetzt, bis eine Temperatur von etwa 80°C erreicht war, wonach 346,4 Gewichtsteile des Agens, welches Aminsäuresalz quaternisiert, aus Beispiel D-1 über eine Spanne von etwa 30 bis 35 Minuten zugegeben wurden, gefolgt von der Zugabe von 404,8 Gewichtsteilen deionisierten Wassers. Die Reaktionsmischung wurde für ungefähr 6 Stunden bei einer Temperatur von etwa 80°C gehalten, bis die Säurezahl unter 1,0 abfiel. Das resultierende Pigmentmahlharz, das quartäre Ammoniumsalzgruppen enthält, wurde weiter mit 2232,2 Gewichtsteilen deionisierten Wassers reduziert.

Beispiel AA

[0060] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung einer Farbstoffpaste, die für die Verwendung in den Zusammensetzungen für die Elektrotauchbäder der vorliegenden Erfindung geeignet ist. Die Farbstoffpaste wurde aus einer Mischung der folgenden Bestandteile hergestellt:

Bestandteile	Gewicht (Gramm)
Mahlharz, das quartäre Ammoniumsalzgruppen enthält, aus Beispiel C	2002,4
Surfynol GA ¹	30,8
Deionisiertes Wasser	400
Ti-Pure R-900 ²	1725,0
CSX-333 ³	39,0
Katalysator-Paste ⁴	772,1
Deionisiertes Wasser	284,7

¹ Nichtionisches Tensid, erhältlich von Air Products and Chemicals, Inc.

² Titandioxid-Farbstoff, erhältlich von E. I. DuPont de Nemours & Co. (Inc.)

³ Rußkügelchen erhältlich von Cabot Corp.

⁴ Katalysator-Paste, hergestellt aus einer Mischung der folgenden Bestandteile:

Bestandteile	Gewicht (Gramm)
Mahlharz, das quartäre Ammoniumsalzgruppen enthält, aus Beispiel D	632,0
Deionisiertes Wasser	92,0
n-Butoxypropanol	19,0
STANN BO ¹	368,0

¹ Di-n-butyltinoxid-Katalysator erhältlich von Sankyo Organic Chemicals Co., Ltd.

[0061] Die obigen Bestandteile wurden in der dargestellten Reihenfolge unter starkem, scherendem Rühren zugegeben. Nachdem die Bestandteile gründlich gemischt waren, wurde die Farbstoffpaste in eine vertikale Sandmühle umgefüllt und auf einen Hegman-Wert von etwa 7,25 zermahlen.

Beispiel BB

[0062] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung einer Farbstoffpaste, die für die Verwendung in den Zusammensetzungen für die Elektrotauchbäder der vorliegenden Erfindung geeignet ist. Die Farbstoffpaste wurde

aus einer Mischung der folgenden Bestandteile hergestellt:

Bestandteile	Gewicht (Gramm)
Mahlharz, das quartäre Ammoniumsalzgruppen enthält, aus Beispiel C	2002,4
Surfynol GA ¹	30,8
Deionisiertes Wasser	400
Ti-Pure R-900 ²	1776,4
CSX-333 ³	39,9
Calciumoxalathydrat ⁴	61,6
Katalysator-Paste ⁵	772,1
Deionisiertes Wasser	284,7

¹ Nichtionisches Tensid, erhältlich von Air Products and Chemicals, Inc.

² Titandioxid-Farbstoff, erhältlich von E. I. Dupont de Nemours & Co. (Inc.)

³ Rußkügelchen erhältlich von Cabot Corp.

⁴ Calciumoxalathydrat kommerziell erhältlich von Aldrich Chemical Company, Inc.

⁵ Katalysator-Paste, hergestellt aus einer Mischung der folgenden Bestandteile:.

Bestandteile	Gewicht (Gramm)
Mahlharz, das quartäre Ammoniumsalzgruppen enthält, aus Beispiel D	632,0
Deionisiertes Wasser	92,0
n-Butoxypropanol	19,0
STANN BO	368,0

[0063] Die obigen Bestandteile wurden nacheinander unter starkem, scherendem Rühren zugegeben. Nachdem die Bestandteile gründlich gemischt waren, wurde die Farbstoffpaste in eine vertikale Sandmühle umgefüllt und auf einen Hegman-Wert von etwa 7,25 zermahlen.

Beispiel CC

[0064] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung einer Vormischung für das Elektrotauchbad zur Verwendung in den Zusammensetzungen für die Elektrotauchbäder der unten beschriebenen Beispiele 1 und 2. Die Vormischung für das Elektrotauchbad wurde aus einer Mischung der folgenden Bestandteile hergestellt.

Bestandteile	Gewicht (Gramm)
Kationisches Harz aus Beispiel A	3739,6
Kationisches Harz aus Beispiel B	226
Weichmacher ¹	497
Fließhilfsmittel ²	80
Lösungsmittel aus den Beispielen A und B	67,4
Farbstoffpaste aus dem Beispiel AA	623,8
Phenylphosphonsäure ³	1,5
Deionisiertes Wasser	4764,7

¹ Reaktionsprodukt von JEFFAMINE D400 (Polyoxypropylenediamin erhältlich von Huntsman Corporation) und DER-732 (aliphatisches Epoxid kommerziell erhältlich von Dow Chemical Co), hergestellt wie im U.S. Patent Nr. 4,423,166 an Moriarity et al. beschrieben.

² Reaktionsprodukt von Methylamin, Propylenoxid und Toluoldiisocyanat wie im U.S. Patent Nr. 5,348,587 beschrieben.

³ Phenylphosphonsäure kommerziell erhältlich von Aldrich Chemical Company, Inc.

Beispiel DD

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung einer Vormischung für das Elektrotauchbad zur Verwendung in den Zusammensetzungen für die Elektrotauchbäder der unten beschriebenen Beispiele 3 und 4. Die Vormischung für das Elektrotauchbad wurde aus einer Mischung der folgenden Bestandteile hergestellt:

Bestandteile	Gewicht (Gramm)
Kationisches Harz aus Beispiel A	3739,6
Kationisches Harz aus Beispiel B	226
Weichmacher aus dem Beispiel CC	497

Fließhilfsmittel aus dem Beispiel CC	80
Lösungsmittel aus den Beispielen A und B	67,4
Farbstoffpaste aus dem Beispiel BB	623,8
Phenylphosphonsäure ¹	1,5
Deionisiertes Wasser	4764,7

¹ Phenylphosphonsäure kommerziell erhältlich von Aldrich Chemical Company, Inc.

Beispiel EE

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung einer Lösung mit löslichem Yttrium zur Verwendung in den Zusammensetzungen für die Elektrotauchbäder der unten beschriebenen Beispiele 2 und 4. Die Lösung mit löslichem Yttrium wurde aus einer Mischung der folgenden Bestandteile hergestellt:

Bestandteile	Gewicht (Gramm)
Yttriumnitrat-hexahydrat ¹	43,1
Deionisiertes Wasser	4764,7

¹ Kommerziell erhältlich von Aldrich Chemical Company, Inc.

Beispiele 1 - 4

Beispiele 2 und 4 beschreiben die Herstellung von Zusammensetzungen für die Elektrotauchbäder der Erfindung, die 500 ppm der Lösung mit löslichem Yttrium aus dem Beispiel EE enthalten. Die Vergleichsbeispiele 1 und 3 enthalten keine Lösung mit löslichem Yttrium. Die Zusammensetzungen für die Elektrotauchbäder wurden aus einer Mischung der folgenden Bestandteile hergestellt:

	Beispiel 1 (Vergleich)	Beispiel 2
ppm lösliches Yttrium:	0	500
Bestandteile:	Gewicht (Gramm)	Gewicht (Gramm)
Vormischung aus Beispiel CC ultrafiltriert 20%	2160	2160
Yttrium-Lösung aus Beispiel EE	0,0	135
Deionisiertes Wasser	540	405

	Beispiel 3 (Vergleich)	Beispiel 4
ppm lösliches Yttrium:	0	500
Bestandteile:	Gewicht (Gramm)	Gewicht (Gramm)
Vormischung aus Beispiel DD ultrafiltriert 20%	2160	2160
Yttrium-Lösung aus Beispiel EE	0,0	135
Deionisiertes Wasser	540	405

Herstellung der Elektrotauchbäder:

[0065] Das kationische Harz aus Beispiel B wurde unter Rühren mit ungefähr 15% des gesamten deionisierten Wassers verdünnt. Das verdünnte Harz wurde dann in das kationische Harz aus Beispiel A gerührt. Das Weichmacher-Harz wurde gesondert unter Rühren mit dem Lösungsmittel verdünnt und dann weiter mit etwa 30% des gesamten deionisierten Wassers verdünnt, bevor es zu der Mischung mit den kationischen Harzen zugegeben wurde. Dann wurde das Fließhilfsmittel zugegeben. Die Phenylphosphonsäure wurde mit etwa 5% des gesamten deionisierten Wassers weiter verdünnt, bevor es zu der Mischung mit den kationischen Harzen zugegeben wurde. Die Farbstoffpaste wurde gesondert mit dem verbleibenden deionisierten Wasser verdünnt und zu der obigen Harzmischung zugegeben. Der endgültige Feststoffanteil im Bad lag bei etwa 22,5% mit einem Farbstoff-zu-Harz-Verhältnis von 0,12:1,0. Die Testbäder wurden 20% ultrafiltriert und für die Vergleichsbeispiele 1 und 3 nur mit frischem, deionisiertem Wasser und für die Beispiele 2 und 4 mit frischem, deionisiertem Wasser und der vorgeschriebenen Menge der Lösung mit löslichem Yttrium vor der Elektrophorese aufgefüllt.

Verfahren der Elektrophorese:

[0066] Jede der Zusammensetzungen für Elektrotauchbäder der Beispiele 1 bis 4 wurde auf nicht phosphatierte, kalt gerollte Stahlplatten, die kommerziell von ACT Laboratories erhältlich sind, elektrophoretisch abgeschieden. Die Bedingungen der kationischen Elektrophorese waren jeweils wie folgt: 2 Minuten bei 90°F bei 160 bis 180 Volt, um eine Dicke des gehärteten Films von 0,6 bis 0,8 mils zu erhalten. Das beschichtete Material wurde in einem Ofen bei 340°F für 20 Minuten gehärtet.

Testverfahren:

[0067] Jede der beschichteten, unbehandelten Test-Stahlplatten wurde eingeritzt, wobei durch die Beschichtung bis zum Metallmaterial in einem „X“-Muster geschnitten wurde. Die Testplatten wurden dann einem Salzsprühnebeltest gemäß ASTM B117 unterworfen. Die Testplatten wurden auf „Ritzenkriechkorrosion“ und das optische Erscheinungsbild untersucht. Ritzenkriechkorrosion wird als durchschnittlicher Abstand (in Millimetern) der Korrosion von der Ritzmarke ausgewiesen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Beispiel	1	2	3	4
Lösliches Yttrium	0 ppm	500 ppm	0 ppm	500 ppm
Ritzenkriechkorrosion (mm)	12	7	10	5

[0068] Die in der obigen Tabelle 1 gezeigten Daten veranschaulichen die Verbesserung der Beständigkeit gegen Ritzenkriechkorrosion, die mit der Aufnahme von Lösungen mit löslichem Yttrium in die Elektrotauchbäder der Erfindung beobachtet wurde.

Patentansprüche

1. Elektrophoretisch abscheidbare Beschichtungszusammensetzung enthaltend eine Harzphase, die in einem wässrigen Medium dispergiert ist, wobei diese Harzphase enthält:
(a) ein ionisches elektrophoretisch abscheidbares Harz, das Gruppen mit aktivem Wasserstoff enthält, und
(b) ein Härtungsmittel mit funktionellen Gruppen, die mit den Gruppen mit aktivem Wasserstoff von (a) reaktiv sind,
wobei die Zusammensetzung wenigstens eine Yttriumverbindung enthält, die in einem wässrigen Medium löslich ist und in einer Menge von ungefähr 0,005 Gew.-% bis ungefähr 5 Gew.-% Yttrium, bezogen auf das Gesamtgewicht der Harzfeststoffe in der elektrophoretisch abscheidbaren Beschichtungszusammensetzung, vorhanden ist.
2. Elektrophoretisch abscheidbare Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Menge an vorhandenem Yttrium nicht größer als ungefähr 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Gesamtharzfeststoffe in der elektrophoretisch abscheidbaren Beschichtungszusammensetzung, ist.
3. Elektrophoretisch abscheidbare Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, wobei diese Zusammensetzung im Wesentlichen frei von Blei ist.
4. Elektrophoretisch abscheidbare Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, wobei diese Harzphase zusätzlich wenigstens ein Nichtbleipigment enthält.
5. Elektrophoretisch abscheidbare Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, wobei diese Yttriumverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Yttriumnitrat, Yttriumacetat, Yttriumchlorid, Yttriumsulfamat, Yttriumlactat, Yttriumformiat und Mischungen davon.
6. Elektrophoretisch abscheidbare Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, wobei diese Yttriumverbindung ein lösliches Salz von Yttrium ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Yttriumsulfamat, Yttriumacetat, Yttriumlactat, Yttriumformiat und Yttriumnitrat.
7. Elektrophoretisch abscheidbare Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, wobei dieses aktiven Wasserstoff enthaltende ionische Harz kationisch ist.
8. Elektrotauchbad enthaltend eine Harzphase, die in einem wässrigen Medium dispergiert ist, wobei diese Harzphase enthält:
(a) ein ionisches elektrophoretisch abscheidbares Harz, das Gruppen mit aktivem Wasserstoff enthält, und
(b) ein Härtungsmittel mit funktionellen Gruppen, die mit den Gruppen mit aktivem Wasserstoff von (a) reaktiv sind,
wobei die Zusammensetzung wenigstens eine Yttriumverbindung enthält, die in einem wässrigen Medium löslich ist und in einer Menge von ungefähr 10 ppm bis ungefähr 10.000 ppm Yttrium, bezogen auf das Gewicht des Elektrotauchbads, vorhanden ist.
9. Elektrotauchbad nach Anspruch 8, wobei die Menge an Yttrium nicht mehr als ungefähr 1.000 ppm, bezogen auf das Gewicht des Elektrotauchbads, beträgt.
10. Elektrotauchbad nach Anspruch 8, wobei die Menge an Gesamt-Yttrium nicht mehr als ungefähr 500 ppm, bezogen auf das Gewicht des Elektrotauchbads, beträgt.
11. Elektrotauchbad nach Anspruch 8, wobei dieses Bad im Wesentlichen frei von Blei ist.
12. Beschichtungszusammensetzung enthaltend die folgenden Komponenten:
(a) ein Harz, das Gruppen mit aktivem Wasserstoff enthält, und
(b) ein Härtungsmittel mit funktionellen Gruppen, die mit den Gruppen mit aktiven Wasserstoffen in (a) reaktiv sind,
wobei die Beschichtungszusammensetzung ungefähr 0,005 Gew.-% bis ungefähr 5 Gew.-% Yttrium, bezogen auf das Gesamtgewicht der Harzfeststoffe in der Beschichtungszusammensetzung, enthält.
13. Verfahren zur elektrophoretischen Beschichtung eines leitfähigen Substrats, das als geladene Elektrode in einem Stromkreis, enthaltend diese Elektrode und eine entgegengesetzt geladene Gegenelektrode, dient, wobei diese Elektroden in ein wässriges Elektrotauchbad nach einem der Ansprüche 8 bis 11 eintauchen.

chen, umfassend Leiten eines elektrischen Stroms zwischen diesen Elektroden, um die Abscheidung der Elektrotauchlackzusammensetzung auf dem Substrat als ein im Wesentlichen kontinuierlicher Film zu bewirken.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei das Substrat die Kathode ist.
15. Verfahren nach Anspruch 13, wobei dieses Substrat aus unbehandeltem Stahl besteht.
16. Verfahren nach Anspruch 13, wobei dieses Substrat aus galvanisiertem Stahl besteht.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen