(19) DANMARK

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **152659 B**

PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(21) Patentansøgning nr.: **5840/71**

(51) Int.Cl.[4] **C 25 D 13/06**
C 09 D 5/44

(22) Indleveringsdag: **29 nov 1971**

(41) Alm. tilgængelig: **31 maj 1972**

(44) Fremlagt: **05 apr 1988**

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: **30 nov 1970 US 93916** **26 mar 1971 US 128533**

(71) Ansøger: **THE *DOW CHEMICAL COMPANY; 929 East Main Street; Midland; Michigan; USA,**

(72) Opfinder: ***Earl Henry Wagener; US, Ritchie Antone *Wessling; US, Dale Sabin *Gibbs; US**

(74) Fuldmægtig: **Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.**

(54) **Fremgangsmåde til kataforetisk overtrækning af en genstand, hvis overflade er elektrisk ledende, under anvendelse af et vandigt overtræksbad indeholdende en filmdannende organisk polymer**

(56) Fremdragne publikationer

DE off.g.skrift nr. 1546848
US pat. nr. 3458420

DK 152659 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til kataforetisk overtrækning af en genstand, der har elektrisk ledende overflade, ved hvilken man anvender et vandigt overtræksbad indeholdende en filmdannende organisk polymer, som ved hjælp af en elektrisk strøm, der sendes gennem badet, afsættes på genstanden.

Den sædvanlige fremgangsmåde til overtrækning af genstande med polymere, som er dispergeret i vandige medier, gennemføres ved at bruge genstanden, der skal overtrækkes, som anode. Til de fleste sådanne anodiske overtrækninger eller aflejringer benyttes carboxylsyregruppen som den funktionelle gruppe, der medvirker ved polymerens transport til elektroden. Der er almindelig enighed om, at under polymerens afsætning på elektrodeoverfladen, optræder hydrogenioner sammen med carboxylanioner til dannelse af en vanduopløselig syre. Følgelig forbliver carboxylsyregrupperne i den afsatte polymer, som derved forsynes med forholdsvis hydrofile steder, der udgør angrebspunkter for vand. Til besvarelse af carboxylatanionen skal systemets pH derfor holdes på en værdi over 7 og sædvanligvis i intervallet fra 8,0 til 9,5. Hertil kommer, at der sker oxidation ved anoden. Når anoden, dvs. genstanden som overtrækkes, er et metal, frembringes metalioner. Denne frembringelse af metalioner er ikke alene destruktiv for anoden, men kan bevirke misfarvning og har også tilbøjelighed til at koagulere polymeren i en vandig dispersion, idet der således dannes ubrugeligt slam. Ved katoden forekommer imidlertid nærmere reduktion end oxidation. Når genstanden, som skal overtrækkes, gøres til katode, kan dannelsen af metalioner følgelig ikke ske ved en sådan elektrode. Det er tidligere tildels blevet erkendt, at et katodisk elektroafsætningssystem ville være ønskeligt. Der har imidlertid også været problemer med de kendte kationiske systemer. I almindelighed skal denne metode, især med overfladeaktive midler af

amin- og ammoniumtype, gennemføres ved lavt pH. Men ved lavt pH bliver korrosion af metallerne et problem. Kationerne, som tilvejebringer transportmidlet i de kendte kationiske elektrophoretiske systemer, bliver også sammen med polymeren efter dens afsætning og fortsætter med at udgøre fugtfølsomme punkter.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen opnås i forhold til denne type kendte teknik, som beskriver anvendelsen af ammonium- og amin-elektroafsætningssystemer, følgende tekniske fordele:

1) Forholdsvis ringe pH-følsomhed over et bredt interval, der strækker sig fra 2 til 12, hvorimod de kendte systemer er stærkt pH-følsomme, og
2) de i denne type polymermaterialer normalt tilstedeværende hydrofile grupper ødelægges i ret kraftig udstrækning under elektroafsætningsfremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse.

Som praktiske resultater af den ovenfor først anførte fordel kan nævnes, at pH under fremgangsmådens udførelse kan vælges i overensstemmelse med kravene for det materiale, der skal overtrækkes, og ikke i afhængighed af selve elektroafsætningsfremgangsmåden. Hertil kommer, at ved gennemførelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er det ikke nødvendigt at styre pH meget nøjagtigt under selve elektroafsætningstrinnet til opnåelse af reproducerbare resultater, således som man hidtil har været tvunget til ved de kendte fremgangsmåder, f.eks. af ovennævnte type. Herudover kan overtræksbadets ledningsevne og dets pH justeres indbyrdes uafhængigt til bedre proceskontrol ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen. Dette er ikke muligt ved den kendte type fremgangsmåder.

Som en praktisk følge af den ovenfor som nr. 2 opregnede fordel kan nævnes, at da der bliver færre hydrofile grupper tilstede i polymeren, indeholder den langt færre angrebspunkter for hydrolyse og bliver derfor langt mindre fugtfølsom.

ethylenisk umættede monomere er ikke-ioniske monomere såsom alkenylaromatiske forbindelser, dvs. styrenforbindelser, derivater af α-methylen-monocarboxylsyrer såsom acrylestere, acrylonitriler og methacrylestere, derivater af α,β-ethylenisk umættede dicarboxylsyrer såsom maleinsyreestere, umættede alkoholestere, konjugerede diener, umættede ketoner, umættede ethere og andre polymeriserbare vinylidenforbindelser såsom vinylchlorid og vinylidenfluorid. Specifikke eksempler på sådanne ethylenisk umættede forbindelser er styren, α-methylstyren, ar-ethylstyren, α-ar-dimethylstyren, ar,ar-diethylstyren, tert.butylstyren, vinylnaphthalen, hydroxystyren, methoxystyren, cyanostyren, acetylstyren, monochlorstyren, dichlorstyren og andre halogenholdige styrener, methylmethacrylat, ethylacrylat, butylacrylat, 2-ethylhexylacrylat, laurylmethacrylat, phenylacrylat, 2-hydroxybutylmethacrylat, 4-hydroxybutylacrylat, acrylonitril, methacrylonitril, acryloanilid, ethyl-α-chloracrylat, ethylmaleat, vinylacetat, vinylpropionat, vinylchlorid, vinylbromid, vinylidenchlorid, vinylidenfluorid, vinylmethylketon, methylisopropylketon, vinylethylether, 1,3-butadien og isopren.

Sådanne ikke-ioniske monomere danner vanduopløselige homopolymere eller vanduopløselige copolymere, hvis der anvendes mere end èn af gruppen. Der kan imidlertid sammen med de ovenfor anførte arter monomere anvendes dermed copolymeriserede bestanddele af andre ikke-ioniske monomere, der som homopolymere ville være vandopløselige. De hydrofile, vandopløselige, ikke-ioniske monomere repræsenteres af hydroxyethylacrylat, hydroxyethylmethacrylat, acrylamid, methacrylamid, N-methylolacrylamid, N-methylolmethacrylamid og andre modificerede acrylamider såsom diacetoneacrylamid og diacetone methacrylamid.

Sådanne monomere eller andre mere hydrofile monomere beskrevet nedenfor anvendes i tilstrækkeligt store andele til at gøre hele copolymeren vandopløselig

Ovennævnte mangler er i vid udstrækning overvundet ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse, som er ejendommlig ved det i krav 1's kendetegnende del angivne.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er en elektroafsætningsmetode i en elektroforesecelle, der omfatter elektroder og et overtræksbad, hvor den ene af elektroderne er en elektroledende overflade, som skal overtrækkes, idet en elektrisk strøm sendes gennem den vandige dispersion i en sådan retning, at den elektroledende overflade bliver negativt ladet, og den anden elektrode bliver elektrisk positiv ved påtrykning over elektroderne af et elektrisk potential fra strømkilden. Der kan anvendes jævnstrøm eller vekselstrøm. Noget af polymerens hydrofile karakter hidrørende fra sulfoniumgrupperne ødelægges elektrolytisk under afsætningen, og ved efterfølgende opvarmning kan i det mindste størstedelen af de resterende sulfoniumgrupper ødelægges.

Den vandige dispersion anvendt ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen indeholder fortrinsvis en hjælpeelektrolyt i en koncentration på op til 0,1 normal.

Den praktiske udøvelse af den foreliggende opfindelse kræver en elektroledende overflade, som skal overtrækkes, en kilde til elektrisk strøm, en elektrode, der kan optræde som anode, og en vandig dispersion af en vanduopløselig, i det væsentlige elektrisk ikke-ledende, filmdannende, organisk polymer som kationaktive partikler, i hvilke kationaktiviteten primært tilvejebringes ved en sulfoniumkations virkning.

Mange forskellige vandige dispersioner af vanduopløselige, i alt væsentligt elektrisk ikke-ledende polymere er hensigtsmæssige til anvendelse ved opfindelsens praktiske udøvelse.

Typisk fås sådanne vandige dispersioner af polymerene ved emulsionspolymerisation af en eller flere monomere. Repræsentative og illustrative for således polymeriserede

eller i væsentlig grad elektrisk ledende. Andelen af sådanne noget mere hydrofile, vandopløselige, ikke-ioniske monomere, der kan indpolymeriseres eller copolymeriseres som bestanddele i polymeren, som benyttes ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse, ligger i intervallet fra 0 til ca. 30% eller i enkelte tilfælde endog mere, beregnet på copolymerens totalvægt.

Andre mere hydrofile monomere kan anvendes som bestanddele i copolymeren i mindre andele, f.eks. under ca. 4 vægtprocent. Disse hydrofile monomere repræsenteres ved de α,β-ethylenisk umættede carboxylsyrer, især sådanne syrer med 3-5 carbonatomer, f.eks. acrylsyre, methacrylsyre, maleinsyre, fumarsyre og itakonsyre, aminoalkoholestere af disse syrer, f.eks. 2-aminoethylmethacrylat-hydrochlorid, 2-aminoethylacrylat-hydrochlorid, 2-aminopropylacrylat--hydrochlorid, 2-aminopropylmethacrylat-hydrochlorid, 3-aminopropylmethacrylat-hydrochlorid og andre aminoalkoholestere således som beskrevet i USA-patentskrift nr. 3.108.979, samt sulfonestere af de ovenfor beskrevne carboxylsyrer såsom 2-sulfoethylacrylat, 2-sulfoethylmethacrylat, bis-(2-sulfoethyl)-maleat, bis-(2-sulfoethyl)--fumarat og andre sulfoestere således som beskrevet i USA-patentskrift nr. 3.024.221 og 3.147.301.

De hydrofile monomere anvendes i tilstrækkeligt små andele til, at de ikke i væsentlig grad blander sig i den kationiske afsætningsfremgangsmåde.

Sådanne hydrofile monomere anvendes som komponenter i polymerene til med deres polære grupper at bidrage til de gode egenskaber hos den fremkomne film eller det fremstillede overtræk såsom forbedret adhæsion snarere end af hensyn til deres funktion ved selve elektroafsætningsmetoden.

Metoden anvendes også med fordel på polymere, der ikke så let fremstilles ud fra monomere ved emulsionspolymerisation, enten fordi der ikke fås nogen væsentlig polymerisation med kommerciel acceptabel hastighed under

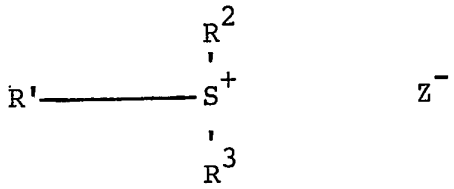
sædvanlige emulsionspolymerisationsbetingelser, hvilket f.eks. er tilfældet med isobuten, eller også fordi en særskilt form af den polymeriserede monomer ønskes, hvilket f.eks. er tilfældet med stereospecifik polyisopren og stereospecifik polybutadien. Repræsentative præformede polymere er polymere og copolymere af monoolefinerne med 2-20 carbonatomer såsom ethylen, propylen, 1-buten, 2-buten, isobuten, penten, hexen, octen, dodecen, hexadecen, octadecen og især de monoolefiner, som har indtil 8 carbonatomer. Særlig almindelige typer er de forskellige ethylen/propylen-copolymere.

Illustrative for endnu andre polymere, som elektroafsættes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er alkydharpikser, blokcopolymere og podecopolymere, f.eks. styren/butadien-pode- og -blokcopolymere, epoxyharpikser såsom reaktionsprodukter af epichlorhydrin og bisphenol-A samt termohærdbare vinylesterharpikser, f.eks. reaktionsprodukter mellem nogenlunde ækvimolære mængder af et polyepoxid og en umættet monocarboxylsyre såsom acrylsyre og methacrylsyre.

Det kræves ved den praktiske udøvelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen, at polymerene skal foreligge i form af en vandig dispersion af kationaktive partikler, i hvilke kationaktiviteten primært tilvejebringes med en sulfoniumkation. Sådanne sulfoniumkationer kan knyttes til polymerpartiklerne på forskellige måder. Til illustration heraf kan nævnes, at et sulfoniumgruppeholdigt overfladeaktivt middel kan anvendes ved polymerenes fremstilling ved emulsionspolymerisation, hvorved det overfladeaktive middel adsorberes på polymerpartiklerne. Ved endnu en anden fremgangsmåde omdannes præformede polymere, som f.eks. fås ved massepolymerisation, til vandig dispersion ved hjælp af sulfoniumgruppeholdige overfladeaktive midler, f.eks. ved opløsning af polymeren i et opløsningsmiddel, hvorefter opløsningen blandes grundigt med vand og det sulfoniumgruppeholdige overfladeaktive middel, hvorefter opløsningsmidlet fjernes, således

at der fås et latexmateriale. Endnu en anden metode er at fremstille en vand-i-olie dispersion ved at sætte et sulfoniumgruppeholdigt emulgeringsmiddel til en præformet polymer, hvorefter der blandes med vand og derefter langsomt tilsættes mere vand til vand-i--olie dispersion under grundig sammenblanding, indtil der sker inversion til dannelse af en olie-i-vand dispersion. Sulfoniumkationen kan også blive en del af polymeren ved copolymerisationen sammen med polymerens andre monomerbestanddele ved anvendelse af en monomer indeholdende en sulfoniumkation såsom vinylbenzyldimethylsulfoniumchlorid.

Sulfoniumgruppeholdige overfladeaktive midler har det tilfælles med alle overfladeaktive midler eller emulgatorer, at de indeholder en hydrofob komponent og en hydrofil komponent. Den hydrofile del af et sulfoniumgruppeholdigt overfladeaktivt middel tilvejebringes med sulfoniumgruppen, dvs. $\overset{|}{\underset{|}{S^+}}$. Den hydrofobe dels identitet er ikke kritisk. Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendes en vandig dispersion af polymere, som primært holdes i dispersion med sulfoniumkationer, i et kationisk elektroafsætningssystem. De sulfoniumgruppeholdige overfladeaktive midler eller emulgatorer repræsenteres af vandopløselige salte med formlen



hvori R' er en langkædet monovalent hydrofob gruppe med 8-25 carbonatomer, R^2 og R^3 individuelt er organiske grupper med 1-18 carbonatomer, men almindeligvis indeholder mindst én af substituenterne R^2 og R^3 højst 4 carbonatomer, idet R^2 og R^3 ofte begge indeholder 1-4 carbonatomer, med den forudsætning at det totale antal

carbonatomer i R', R^2 og R^3 er fra 13 til 30, og at Z^- er en vandopløselig modsvarende anion. Enhver af substituenterne R', R^2 og R^3 kan være en carbonhydridgruppe, eller kædestykket kan være afbrudt med oxygen-, svovl-, nitrogen- eller phosphoratomer eller at en ketogruppe, en ester- eller en amidbinding eller afsluttet med en endegruppe såsom hydroxy, keto, ester og amid.

I materialer til anvendelse ved den praktiske udøvelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen er den modsvarende anion Z^- en elektrolytisk accepterbar anion, som dog ikke nødvendigvis behøver at være vandopløselig over hele pH-området, men må være vandopløselige over det pH-interval, som anvendes ved den særlige elektroafsætning. Den modsvarende anion Z^- er en anion, som ikke koagulerer dispersionen, og typisk svarer anionen til en uorganisk syre, idet den f.eks. kan være en chlorid-, bromid-, fluorid-, nitrat-, sulfat-, bicarbonat- eller phosphation, eller den kan være en anion svarende til en organisk syre såsom en acetat-, maleat-, citrat-, propionat-, fumarat-, acrylat- eller benzoation, eller den kan være en hydroxylion.

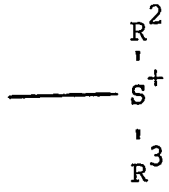
Overfladeaktive midler af denne type er beskrevet i USA-patentskrift nr. 3.102.867, 3.322.737 og 3.409.660.

I samme patentskrifter er også beskrevet, hvorledes visse af de latexmaterialer, som er anvendelige ved den praktiske udøvelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen, kan fremstilles. De sulfoniumgruppeholdige overfladeaktive midler kan anvendes ved en emulsionspolymerisationsfremgangsmåde til fremstilling af latexprodukterne direkte, f.eks. således som anført i hver af ovennævnte patentskrifter. Alternativt kan en latex fremstilles således som anført i USA-patentskrift nr. 3.322.737 spalte 5, linie 47-55 ved emulsionspolymerisation under anvendelse af andre emulgatorer, hvorefter i det mindste hovedparten af polymerisationsemulgatoren i sådanne latexer fortrænges,

f.eks. ved dialyse eller med ionbyttermetoder, idet den da erstattes med et sulfoniumgruppeholdigt overfladeaktivt middel.

Partikelstørrelsen i den vandige dispersion eller latex, hvordan den nu end fås, er ikke kritisk for elektroafsætningsfremgangsmåden, men ligger sædvanligvis fra ca. 500 Å til ca. 2500 Å.

Polymerpartiklerne har hydrofobe egenskaber på grund af polymerens art og natur, men de har også en vis hydrofil karakter på grund af tilstedeværelsen af positive ladninger og følgelig en vis kationisk karakter på grund af tilstedeværelsen på partikeloverfladen af sulfoniumgrupper, f.eks. hidrørende fra adsorberede sulfoniumgruppeholdige emulgatorer eller fra copolymeriserede monomere indeholdende sulfoniumgrupper, og hvori mængden af sulfoniumgrupper knyttet til polymeren er utilstrækkelig til at meddele den tørre, organiske filmdannende polymer vandopløselighed eller elektrisk ledningsevne. Sulfoniumgruppen, dvs. kationen har formlen



og den modsvarende anion er Z^-, hvori R^2, R^3 og Z^- har den ovenfor under de sulfoniumgruppeholdige overfladeaktive midler anførte betydning. Det her om polymerpartiklerne anvendte udtryk "kationaktive partikler" betegner partikler ifølge ovenstående beskrivelse.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendes til at overtrække en hvilken som helst elektroledende overflade, dvs. genstande med elektrisk ledende overflade. Eksempler på materialer med sådanne overflader er metaller såsom jern, stål, phosphateret stål, kobber, aluminium, chrom, magnesium, tin, titanium, nikkel, bly, zink eller en metallegering bestående af vilkårlige af ovennævnte metaller, ledende

geler, ledende polymere og forskellige former for carbon såsom grafit. Sådanne materialer kan foreligge i forskellige former eller som mange forskellige slags genstande såsom automobiler, tråd, instrumenter, apparater, metaldåser, skinner, udvendig beklædning til bygninger og ledende papir.

Ved de foretrukne udførelsesformer for fremgangsmåden ifølge opfindelsen påføres et jævnt, glat, ensartet overtræk på den elektroledende overflade.

De vandige dispersioner, som anvendes ved elektroovertrækningsfremgangsmåden, benyttes med en polymerkoncentration fra ca. 0,5 til ca. 50 vægtprocent og fortrinsvis fra ca. 5 til ca. 15 vægtprocent. Fremgangsmåden er operabel med vandige dispersioner, som har et bredt pH interval, 12, men et pH i intervallet fra ca. 5 til ca. 10 foretrækkes.

Ved udførelse af elektroafsætningsfremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendes en elektroforesecelle. Ved fremgangsmåden bliver den overflade, der skal overtrækkes, katode, og en anden elektrode bliver anode, idet latexmaterialet udgør eller indgår i overtræksbadet, og der kræves en jævnstrømskilde. Under fremgangsmåden kan den genstand, der skal overtrækkes, anbringes og holdes således, at overfladen, som skal overtrækkes, er stationær i overtræksbadet eller kan føres gennem overtræksbadet på kontinuerlig måde. Jævnstrømskilden er forbundet med elektroderne således, at strømmen løber i en sådan retning, at genstanden, der skal overtrækkes, holdes som katode, og den anden elektrode holdes som anode. Både anoden og katoden kan hver især være en enkelt del, eller den ene eller begge kan udgøres af mange sammenføjede enkeltdele. Ved anvendelsen af jævnstrøm må anoden være indifferent over for dette kationiske elektroafsætningssystem og kan være tanken, hvori fremgangsmåden gennemføres, hvis tanken f.eks. er af metal overtrukket med grafit på de indvendige overflader. Hvis

der anvendes vekselstrøm, skifter spændingen på elektroderne mellem positivt og negativt, og en bestemt elektrode overtrækkes i løbet af det tidsrum, hvor den er negativt ladet. Den påtrykte spænding kan ligge i intervallet ca. 10 til ca. 5000 volt. Under elektroafsætningen påtrykkes spændingen på forskellige måder:

(1) der holdes konstant spænding fra kilden, hvilket resulterer i faldende strøm, efterhånden som elektroafsætningen skrider frem,

(2) der opretholdes konstant strøm, hvilket kræver spændingsforøgelse, efterhånden som fremgangsmåden foregår,

(3) der opretholdes konstant katodepotential, og

(4) der benyttes pulserende strøm, dvs. høje spændinger i korte afbrudte tidsrum.

De laveste spændinger anvendes ved de første tre af ovennævnte metoder, og i så tilfælde ligger spændingen fortrinsvis fra ca. 40 til ca. 350 volt. De højeste spændinger anvendes ved den fjerde påførelsesmetode, idet sådanne spændinger ofte ligger i intervallet fra ca. 200 til ca. 800 volt.

Ved de påtrykte spændinger ved en hvilken som helst af disse metoder, hvor den ledende overflade på genstanden, som skal overtrækkes, holdes stationært i overtræksbadet, standser strømmen eller bliver meget lav, når genstanden er overtrukket.

Overtræksbadet opererer hensigtsmæssigt ved omgivelsestemperatur, fortrinsvis fra ca. 20 til ca. 35°C, selv om temperaturer fra ca. 0 til ca. 70 eller 80°C kan anvendes.

Til opnåelse af optimale resultater ved den praktiske udøvelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen må koncentrationen og typen af de vandopløselige uorganiske salte reguleres. Almindeligvis holdes sådanne saltes koncentration under ca. 0,1 normal. Saltkoncentrationen kan påvirke filmtykkelsen, den anvendte mængde

elektricitet, effektiviteten (mg afsat overtræk pr. gennemstrømmet coulomb) og overtrækkets udseende. På katoden sker tilsyneladende uønskelige reaktioner, som griber ind i afsætningen af en glat film, hvis saltets kation har et elektrodepotential, som er mere negativt end -2,0 volt således som defineret på side 414 og 415 og med de fra side 415 til side 426 opregnede værdier i The Encyclopedia of Electrochemistry, af Clifford A. Hampel udgivet på Reinhold Publishing Corporation, New York 1964. Sådanne kationer indbefatter f.eks. natrium-, kalium-, lithium- og calciumioner. Ved lav koncentration og/eller lave spændinger gøres sådanne uønskelige reaktioner imidlertid minimale.

Ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse hjælper som nævnt en understøtningselektrolyt imidlertid ved nogle udførelsesformer for opfindelsen med til at forbedre effektiviteten, især ved lave emulgatorkoncentrationer. Sådanne understøtningselektrolytter er vandopløselige og kan anvendes i små mængder, f.eks. indtil 0,1 normale, beregnet på hele rumfanget af overtræksbadets vandige dispersion. Ammoniumsalte af svage syrer såsom ammoniumacetat, ammoniumborat, ammoniumcarbonat, ammoniumbicarbonat og ammoniummaleat foretrækkes. Diammoniumhydrogenphosphat har vist sig at være særlig effektiv. Foruden at bidrage med ledningsevne tjener dette salt også til at afpufre det vandige medium ved elektroafsætninger, som gennemføres ved et basisk pH, dvs. over 7, og desuden synes dette middel i almindelighed at fremme afsætningen af glatte film.

Overtræksbadet omfatter den vandige polymerdispersion, herunder det sulfoniumgruppeholdige overfladeaktive middel og forskellige eventuelle additiver. Sådanne additiver indbefatter som illustration hjælpeelektrolytter, pH-regulerende midler og puffere som omtalt ovenfor samt sådanne materialer som farvestoffer, pigmenter, fyldstoffer, flusmidler og standardblødgøringsmidler og/eller tværbindingssystemer for den særlige elektroafsatte polymer.

Polymerovertrækket afsættes almindeligvis på den elektroledende overflade indenfor et tidsrum på ca. 30 sekunder til ca. 2 minutter, selvom afsætningen under ekstreme betingelser gennemføres i løbet af kortere eller længere tidsrum. Under elektroafsætningsfremgangsmåden skal overtræksbadet cirkuleres kontinuerligt.

Tykkelsen af den elektroafsatte film ligger fra ca. 0,0025 til 0,625 mm afhængigt af det ledende underlag, polymersammensætningen, sæbekoncentrationen, det uorganiske salts type, det uorganiske salts koncentration, den påtrykte spænding, strømtætheden, pH, overtræksbadets temperatur, overtrækstiden og faststofkoncentrationen i overtræksbadet. Sædvanligvis har de elektroafsatte film imidlertid en tykkelse på mellem ca. 0,0125 og ca. 0,125 mm.

Den foreliggende opfindelse tilvejebringer et elektroafsætningssystem, som har en fremragende gennemslagsstyrke. Ved udtrykket "gennemslagsstyrke" forstås den egenskab, at områder af elektroden, som overtrækkes, i varierende afstand fra den anden elektrode modtager overtræksmaterialet med praktisk talt samme massefylde og tykkelse. Gennemslagskraft vedrører således evnen til at overtrække skjulte områder på uregelmæssigt formede genstande.

De følgende eksempler tjener til nærmere belysning af fremgangsmåden ifølge opfindelsen. Alle dele og procentdele er efter vægt, med mindre andet er anført.

Eksempel 1

I en rektangulær polyethylen-elektroafsætningscelle indeholdende to grafitanoder af samme størrelse anbragt for enderne af langaksen indføres 70 g af en latex med et pH på 7,4 og indeholdende 10 vægtprocent af en copolymer af 60 vægtprocent butylacrylat og 40 vægtprocent styren dispergeret som partikler med en gennem-

snitlig diameter på 1090 Å og endvidere indeholdende 0,035 milliækvivalenter dodecylbenzyldimethylsulfoniumchlorid og 0,02 milliækvivalenter diammoniumhydrogenphosphat pr. g polymer. En rektangulær prøve, som måler 1,27 cm x 10,2 cm x 0,16 cm, af phosphateret stål anbringes i latexen midtvejs mellem de to anoder, således at den flade side, som måler 1,27 x 10,2 cm står vinkelret på en linie fra den ene anode til den anden. En jævnstrømskilde med et potential på 200 volt forbindes til de to anoder og til stålprøven, der fungerer som katode. Den fremkomne strøm når en top ved ca. 500 milliampere og falder derefter til under 20 milliampere i løbet af 10 sekunder. Residualstrømmen efter to minutter er 0,7 milliampere. Der afsættes en ensartet, glat film af polymeren med en tykkelse på 0,018 mm og en vægt på 11,5 mg på hele stålpladen. Effektiviteten viser sig at være 43,8 mg overtræk afsat pr. coulomb.

Eksempel 2

Et overtræk elektroafsættes på en stålplade på samme måde som beskrevet i eksempel 1 med den undtagelse, at pH er 7,3 og udgangsstålpladen er upoleret, koldvalset stål, som er affedtet, piklet med saltsyre og grundigt vasket. Der afsættes et glat, ensartet og jævnt overtræk af polymer i en tykkelse på 0,02 mm på stålpladen med en effektivitet på 23,1 mg polymer pr. tilført coulomb, og residualstrømmen efter to minutter er 1 milliampere.

Eksempel 3-6

Yderligere stålstykker overtrækkes ved elektroafsætning således som beskrevet i eksempel 1 og 2 med den undtagelse, at fremgangsmåden gennemføres med den vandige dispersion ved forskelligt pH, og at der ikke anvendes diammoniumhydrogenphosphat. Stålpladerne i eksempel 3 og 4 er de samme som i eksempel 1, og i eksempel 5 og 6 er stålpladerne de samme som i eksempel 2. pH-værdierne og andre data for hvert af eksemplerne er anført i nedenstående tabel.

Tabel I

Eks. nr.	pH	Overtræks-vægt mg	Effektivitet mg/Coulomb	Filmtykkelse mm	Residualstrøm mA
3	2,6	15,3	13,6	0,025	2,5
4	11,2	17,1	22,7	0,03	1,5
5	2,6	14,2	11,3	0,025	1,5
6	11,2	37,3	26,5	0,085	1,6

I alle disse eksempler afsættes et glat, ensartet og jævnt overtræk af polymer på stålpladerne.

Eksempel 7

Til 50 g af en epoxyester fremstillet ud fra 40 dele dehydrogeneret ricinus-olie og 60 dele af en epoxyharpiks med en epoxyækvivalentvægt (Eæv) på ca. 900, og som er reaktionsproduktet af epichlorhydrin med bisphenol-A, sættes tilstrækkeligt xylen til frembringelse af en opløsning med 60% faststofindhold. Til den fremkomne opløsning sættes 5 g af en 26%'s opløsning af dodecyl-benzyldimethylsulfoniumchlorid. Efter grundig blanding tilsættes 100 g destilleret vand langsomt, og der sker inversion til dannelse af en olie-i-vand emulsion. Denne emulsion fortyndes med vand til et faststofindhold på 10%. Den fremkomne emulsion anvendes til elektroafsætning af et overtræk på samme slags stålplade ved samme fremgangsmåde som beskrevet i eksempel 1. En jævn, glat, ensartet film med en tykkelse på 0,02 mm elektro afsættes derved på stålpladen med god gennemslagskraft.

Eksempel 8

En elektroafsætning af polymer gennemføres på samme måde og med samme materialer som beskrevet i eksempel 7 med den undtagelse, at der i stedet for xylenopløsningen af epoxyharpiks anvendes en vinylester-harpiks fremstillet på følgende måde: to ækvivalenter

methacrylsyre omsættes med et ækvivalent af en glycidyl-polyether af bisphenol-A, som har en epoxidækvivalent-vægt på 475-575, og et ækvivalent af en glycidylpolyether af bisphenol-A, som har en epoxidækvivalentvægt på 185-192. Tris-(dimethylaminomethyl)-phenol tilsættes som katalysator, og reaktanterne opvarmes til 100°C, til syreindholdet er faldet til under 1-2%. Reaktionen inhiberes mod polymerisation ved nærværelsen af 110 dpm hydrokinon. Den fremkomne vinylester modificeres derefter ved yderligere omsætning med 2,5% maleinsyreanhydrid ved opvarmning til 100°C i to timer. Efter afkøling fortyndes harpiksen med styren, således at sammensætningen indeholder 45% styren og 55% harpiks. Efter elektroafsætningen hermed viser stålpladen sig at være forsynet med en jævn, glat, ensartet film afsat derpå.

Eksempel 9-26

Endnu flere film elektroafsættes på metalgrundlag under anvendelse af samme materialer og samme fremgangsmåde som beskrevet i eksempel 1 med undtagelse af en forskel i pH, koncentration af sulfoniumgruppeholdig emulgator og af diammoniumhydrogenphosphat, samt at der i stedet for stålpladen anvendes et andet metal som anført i tabel II. I eksempel 9-17 er pH 3,3, mængden af sulfoniumemulgator er 0,08 milliækvivalenter pr. g polymer, og der anvendes ikke diammoniumhydrogenphosphat. I eksempel 18-26 er pH 8,6, mængden af sulfoniumgruppeholdige emulgator er 0,05, og mængden af diammoniumhydrogenphosphat udgør 0,04 milliækvivalenter pr. g polymer.

Tabel II

Metalplade af	pH 3,3 Eks. nr.	pH 3,3 Residual-strøm mA	pH 8,6 Eks. nr.	pH 8,6 Residual-strøm mA
Aluminium	9	1,0	18	0,45
Magnesium	10	1,0	19	0,6
Platin	11	0,6	20	0,55
Bly	12	0,6	21	0,55
Titanium	13	1;0	22	0,5
Molybden	14	0,7	23	0,5
Tin	15	1,1	24	0,6
Sølv (a)	16	0,3	25	0,35
Kobber	17	0,75	26	0,5

(a) = tråd i stedet for plade

I hvert af disse eksempler afsættes en glat, ensartet jævn film på metallet.

Eksempel 27-29

Der elektroafsættes film af samme art på stålplade under anvendelse af de samme materialer i de samme koncentrationer og ved den samme fremgangsmåde som beskrevet i eksempel 1 med undtagelse af, at de nedenfor anførte copolymere anvendes i stedet for den i eksempel 1 benyttede copolymer af 60% butylacrylat og 40% styren:

Eksempel 27: der bruges en copolymer af 50% butylacrylat og 50% styren.

Eksempel 28: der bruges en copolymer af 50% butadien og 50% styren.

Eksempel 29: der bruges en copolymer af 80% vinylidenchlorid, 15% butylacrylat og 5% acrylonitril.

I hvert af eksemplerne 27, 28 og 29 afsættes et

jævnt, ensartet og glat overtræk af polymeren på stålpladen.

Eksempel 30

Et overtræk elektroafsættes på phosphateret stål ved samme metode og under anvendelse af samme materialer som anført i eksempel 1 med den undtagelse, at mængden af diammoniumhydrogenphosphat er 0,04 milliækvivalenter pr. g polymer, og at latexen fra dette eksempel erstattes med en latex af en copolymer af 67% ethylacrylat og 33% methylmetacrylat med et pH på 6,7 og en partikkelstørrelse på 1480 Å. Ved elektroafsætningsfremgangsmåden viser det sig, at residualstrømmen efter to minutter er 0,6 milliampere, og at der fås et jævnt, ensartet og glat overtræk af polymer med en tykkelse på 0,055 mm og en vægt på 24,4 mg afsat på hele stålpladen. Effektiviteten ved denne afsætning er således 35,1 mg overtræk pr. tilført coulomb.

Ifølge tysk offentliggørelsesskrift nr. 1.546.848 og US patentskrift nr. 3.458.420 tilvejebringes de basiske nitrogenatomer, som transporterer polymeren til katoden, ved hjælp af salte af primære, sekundære eller tertiære amingrupper, dvs. salte af grupperne $-NH_2$, NHR_1 eller $-NR_1R_2$, hvor R_1 og R_2 betyder alkylgrupper med 1 til 4 carbonatomer. I sammenligningseksemplerne tilvejebringes den kationiske gruppe (en primær aminogruppe) ved hjælp af dodecylaminacetat, et syresalt af en primær amin. Ved disse forsøg polymeriseres udgangslatekserne under praktisk taget samme betingelser ud fra 40% styren og 60% butylacrylat under anvendelse af dodecylbenzyldimethylsulfoniumchlorid som overfladeaktivt middel for lateks A (et eksempel ifølge opfindelsen) og dodecylaminacetat for lateks B. Lateksprodukterne har samme partikelstørrelse, faststofindhold, restmonomerer, koagulum- og filtreringsopførsel. Begge latekser dialyseres til lave ledningsevner (ca. 400 μ-ohm^{-1}/cm) over et tidsrum

på 2 timer for at fjerne fremmede salte indført under fremstillingen af lateksen. Ved denne fremgangsmåde fjernes også noget af det overfladeaktive middel. Der tilsættes derpå en tilstrækkelig mængde af der overfladeaktive middel for at få den samlede mængde vist i dataene. Elektroafsætningen gennemføres på samme måde (bortset fra det anførte) med de to latekser. Fremgangsmåden er i alt væsentligt som beskrevet i eksempel 1.

Lateks med dodecylaminacetat som overfladeaktivt middel (kendt).

Forsøg nr. 1-16. Tabel I viser dataene for elektroafsætning, som opnået ved anvendelse af den ovenfor beskrevne fremgangsmåde, af en lateks af den ovenfor beskrevne copolymer stabiliseret med fire forskellige mængder dodecylaminacetat ved forskellige pH-værdier. Figur 1 viser grafisk belægningsvægten af polymeren i gram pr. cm^2 vs. pH. Figur 2 viser relationen mellem effektivitet og pH.

Med den laveste mængde overfladeaktivt middel, 0,09 milliækvivalent pr. gram polymer (forsøg 1), er stabiliteten tilstrækkelig til at opnå en belægning ved elektroafsætning. Når der imidlertid gøres forsøg på at ændre pH-værdien af en anden portion af den samme lateks til forsøg 2, sker der koagulering af lateksen efter tilsætning af ammoniumhydroxid eller saltsyre eller ionbytterkugler i hydroxylform. Med en større mængde overfladeaktivt middel, 0,15 milliækvivalenter pr. gram polymer, og uændret pH-værdi, fås der (forsøg 3) en belægning, som er ru og indeholder bobler og med tegn på brud. Når man først gennemfører ionbytning af acetationen til chloridionen og derpå tilsætter saltsyre til andre portioner af lateksen anvendt til forsøg 3, fås der sammensætninger med lavere pH til forsøgene 4-7, som også giver ru belægninger med bobler. Forsøg på at hæve pH-værdien til forsøg 8 bevirker koagulering af lateksen.

Forøgelse af mængden af overfladeaktivt middel til 0,50 milliækvivalenter pr. gram polymer (12,3 vægtprocent), giver en lateks med en pH-værdi på 4,3 (forsøg 9). Til opnåelse af sammensætninger med højere pH-værdier til forsøg 10, gennemføres der en forsigtig tilsætning til ammoniumhydroxid eller ionbytterkugler i hydroxylform, hvilket øger pH-værdien til 5,3, men ved dette punkt koagulerer lateksen hurtigt.

Ved at øge koncentrationen af overfladeaktivt middel til 2,0 milliækvivalenter pr. gram polymer (49 vægtprocent), øges pH-værdien til 8,1, inden koaguleringen begynder. Men under elektroafsætning ved en pH-værdi på 7,5 (forsøg 11) og ved en pH-værdi på 5,3 (forsøg 12), revner de begyndende belægninger. Elektroafsætningen er dog tilfredsstillende med latekser ved pH-værdier på 4,7 og derunder (forsøg 13-16).

Lateks med dodecylbenzyldimethylsulfoniumchlorid som overfladeaktivt middel (eksempler ifølge opfindelsen).

Tabellerne II, III og IV samt figurerne 3 og 4 viser dataene opnået ved elektroafsætning af latekser stabiliseret med dodecylbenzyldimethylsulfoniumchlorid ved to forskellige mængder overfladeaktivt middel, med og uden diammoniumhydrogenphosphat som puffer.

Tabel V viser elektroafsætningsdataene ved forskellige ledningsevneniveauer for latekser stabiliseret med 0,15 milliækvivalenter dodecylbenzyldimethylsulfoniumchlorid pr. gram polymer i lateksen. Ved disse forsøg er ledningsevnen reguleret til de anførte værdier ved at ændre mængden af tilsat diammoniumhydrogenphosphat.

Der opnås ikke tilsvarende data for sammenligningslateksen, da ledningsevnen automatisk varierer med pH i det pH-afhængige system, dvs. når pH-værdien stiger, øges ledningsevnen.

Ved alle de elektroafsætninger, hvor der anvendes

en lateks stabiliseret med dodecylbenzyldimethylsulfoniumchlorid som overfladeaktivt middel, afsættes der tynde, glatte, ensartede polymerbelægninger på pladerne.

Tabel I

Elektroafsætningsforhold ved anvendelse af dodecylaminacetat lateks

Forsøg nr.	Konc. af overfl. aktivt middel mækv/g	Ledningsevne μ-ohm^{-1}	pH	Belægningsvægt mg/cm^2	Tykkelse mm	Effektivitet mg/coul
1	0,09	910	3,55	4,85	0,041	32,3
2	0,09	910	kunne ikke hæve pH - system koagulerer			
3	0,15	440	4,0	6,04	0,051	72
4	0,15	710	3,4	11,3	0,097	68
5	0,15	1,365	2,95	7,3	0,061	33
6	0,15	2,600	2,25	3,6	0,030	17
7	0,015	6,500	1,80	1,9	0,015	7,5
8	0,15	440	kunne ikke hæve pH - system koagulerer			
9	0,50	1,080	4,3	1,9	0,015	17
10	0,50	1,080	kunne ikke let hæve pH - system koagulerer ved pH 5,3			
11	2,0	7,000	7,5	Fuldstændig brud, når der påføres spænding		
12	2,0	6,000	5,3	Fuldstændig brud ved påført spænding		
13	2,0	3,250	4,7	1,8	0,015	7,1
14	2,0	3,900	3,7	1,9	0,015	5,6
15	2,0	5,400	2,25	3,0	0,025	5,8
16	2,0	3,900	3,7	1,9	0,015	5,6

Tabel II

Dodecylbenzyldimethylsulfoniumchlorid
(0,075 mækv./g)

Pufret

Forsøg nr.	Konc. af overfl. aktivt middel mækv./g	% faste stoffer	Ledningsevne μ-ohm^{-1}	pH	Belægningsvægt mg/cm^2	Tykkelse mm	Effektivitet mg/coul
17	0,075	8,5	1,820	2,5	1,6	0,013	20,7
18	0,075	8,5	1,770	7,0	0,7	0,005	17,5
19	0,075	8,5	2,070	10,2	0,74	0,006	15,6

Tabel III

Dodecylbenzyldimethylsulfoniumchlorid
(0,15 mækv./g)

Ingen puffer

Forsøg nr.	Konc. af overfl. aktivt middel mækv/g	% faste stoffer	Ledningsevne μ-ohm^{-1}	pH	Belægningsvægt mg/cm^2	Tykkelse mm	Effektivitet mg/coul
20	0,15	8,5	400	9,9	1,2	0,010	7,5
21	0,15	8,5	405	8,4	1,1	0,009	6,7
22	0,15	8,5	420	6,9	1,1	0,009	6,6
23	0,15	8,5	405	6,1	0,7	0,005	4,5
24	0,15	8,5	435	5,0	0,7	0,005	4,3
25	0,15	8,5	450	4,0	0,8	0,007	5,1
26	0,15	8,5	560	3,0	1,0	0,008	6,7
27	0,15	8,5	850	2,55	1,6	0,013	12,6
28	0,15	8,5	355	10,2	1,14	0,009	7,8

Tabel IV

Dodecylbenzyldimethylsulfoniumchlorid
(0,15 mækv./g)

Pufret.

Forsøg nr.	Konc. af overfl. aktivt middel mækv./g	% faste stoffer	Ledningsevne μ-ohm^{-1}	pH	Belægningsvægt mg/cm^2	Tykkelse mm	Effektivitet mg/coul
29	0,15	8,5	1,210	10	0,8	0,007	3,8
30	0,15	8,5	1,220	8,4	0,7	0,005	4,2
31	0,15	8,5	1,480	6,9	0,68	0,005	3,8
32	0,15	8,5	1,150	4,9	1,1	0,009	6,9
33	0,15	8,5	1,080	4,0	1,3	0,011	9,0
34	0,15	8,5	1,290	3,0	1,6	0,013	10,7
35	0,15	8,5	1,550	2,5	1,9	0,016	14,5

Tabel V

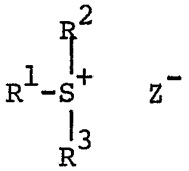
Belægningsvægt vs ledningsevne

Dodecylbenzyldimethylsulfoniumchlorid

Forsøg nr.	% faste stoffer	Ledningsevne μ-ohm^{-1}	pH	Belægningsvægt mg/cm^2	Tykkelse mm	Effektivitet mg/coul
44	8,5	490	7,3	0,76	0,006	4,72
45	8,5	880	7,3	1,7	0,014	10,5
46	8,5	1,080	7,1	1,2	0,010	7,2
47	8,5	1,390	7,2	0,8	0,007	4,9
48	8,5	1,700	7,2	0,7	0,005	4,2
49	8,5	2,050	7,2	0,7	0,005	4,1
50	8,5	2,300	7,2	0,74	0,006	4,4
51	8,5	2,650	7,3	0,77	0,007	3,8
52	8,5	3,000	7,3	0,84	0,007	5,1
53	8,5	3,300	7,3	0,94	0,008	4,7
54	8,5	3,650	7,35	0,93	0,008	6,0
55	8,5	3,950	7,35	0,9	0,007	5,3
56	8,5	4,480	7,35	0,86	0,007	3,9

Patentkrav.

1. Fremgangsmåde til kataforetisk overtrækning af en genstand, der har elektrisk ledende overflade, ved hvilken man anvender et vandigt overtræksbad indeholdende en filmdannende organisk polymer, som ved hjælp af en elektrisk strøm, der sendes gennem badet, afsættes på genstanden, kendetegnet ved, at overtræksbadet består af eller indeholder en vandig dispersion med et pH fra 2 til 12 af kationaktive partikler af en vanduopløselig, elektrisk ikke-ledende organisk, filmdannende polymer, hvis kationaktivitet i hovedsagen er tilvejebragt med sulfoniumkationer, der hidrører enten (a) fra polymerens copolymerisation ud fra en monomer indeholdende en sulfoniumkation med andre monomere bestanddele eller (b) fra tilstedeværelsen af et dispergeringsmiddel med formlen



hvori R^1 er en langkædet, monovalent, hydrofob gruppe med 8-25 carbonatomer, R^2 og R^3 hver især og indbyrdes uafhængigt er organiske grupper med 1-18 carbonater, og Z^- er en vandopløselig, elektrolytisk acceptabel anion, forudsat at det totale antal carbonatomer i R^1, R^2 og R^3 er fra 13 til 30 eller (c) fra (a) og (b) i kombination.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendetegnet ved, at den vandige dispersion indeholder en hjælpeelektrolyt i en koncentration på op til 0,1 normal.

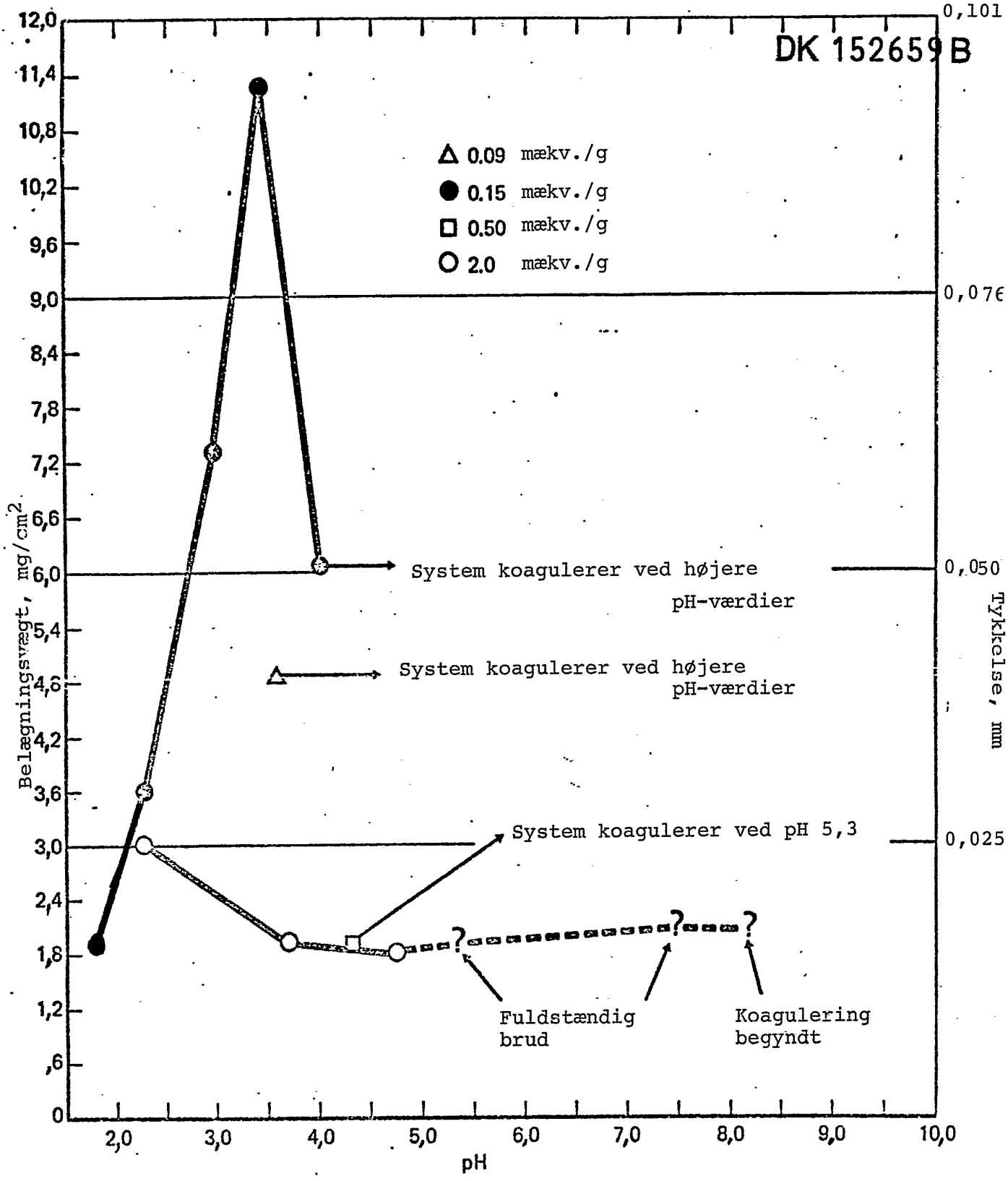


Fig. 1 - Belægningsvægt vs pH - Dodecylaminacetat lateks

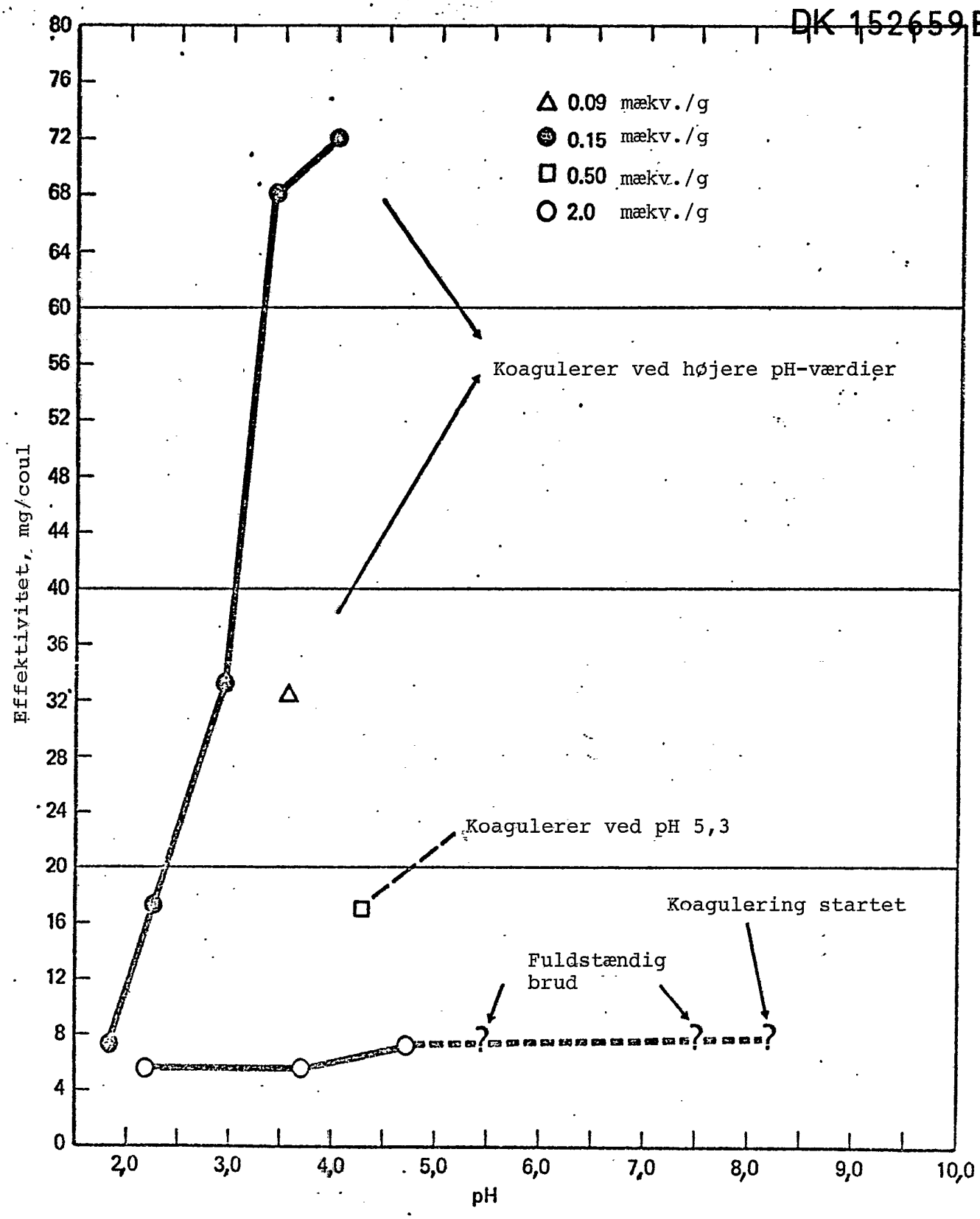


Fig. 2 - Effektivitet vs pH - Dodecylaminacetat lateks

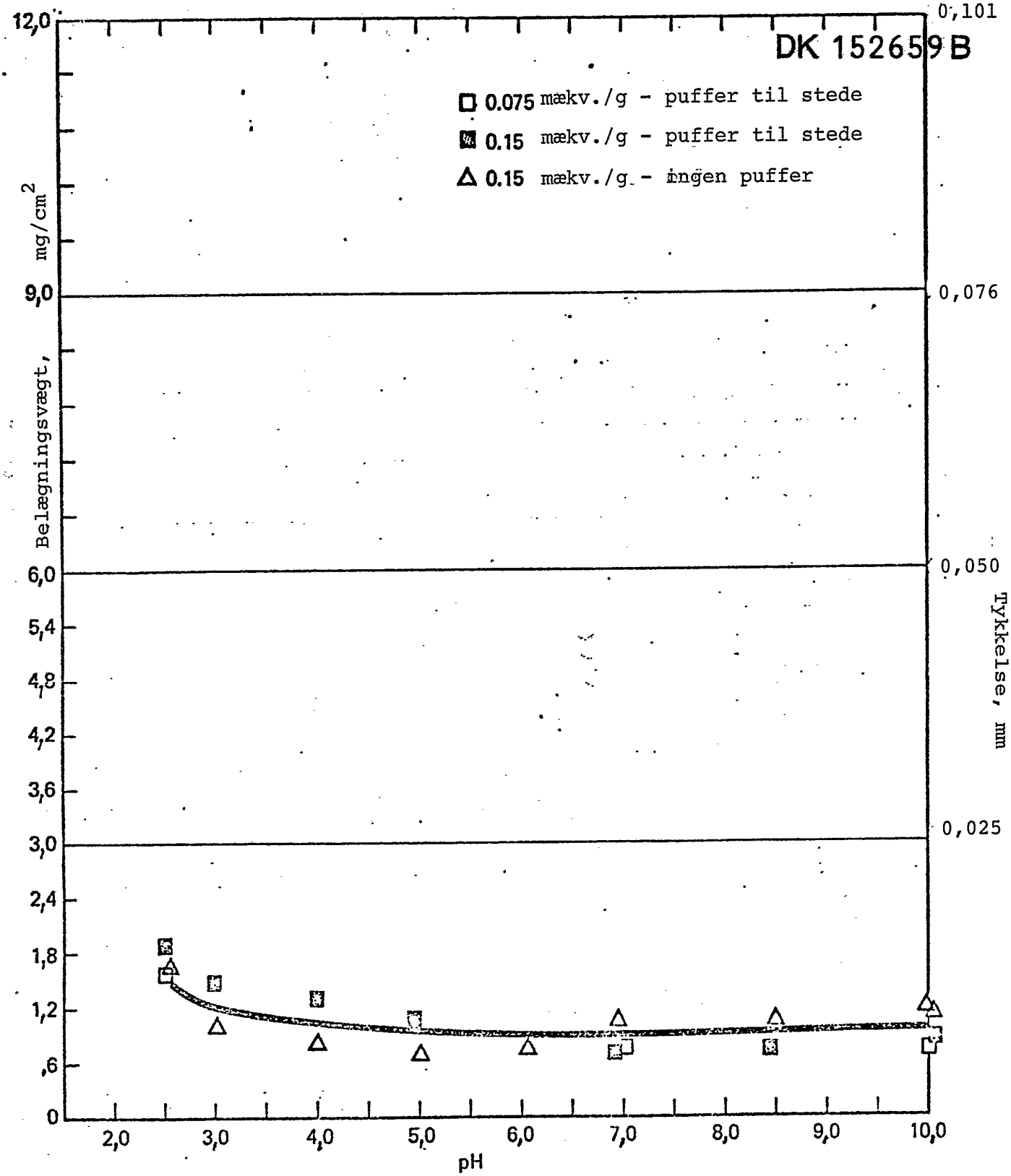


Fig. 3 - Belægningsvægt vs pH

Dodecylbenzyldimethylsulfoniumchlorid

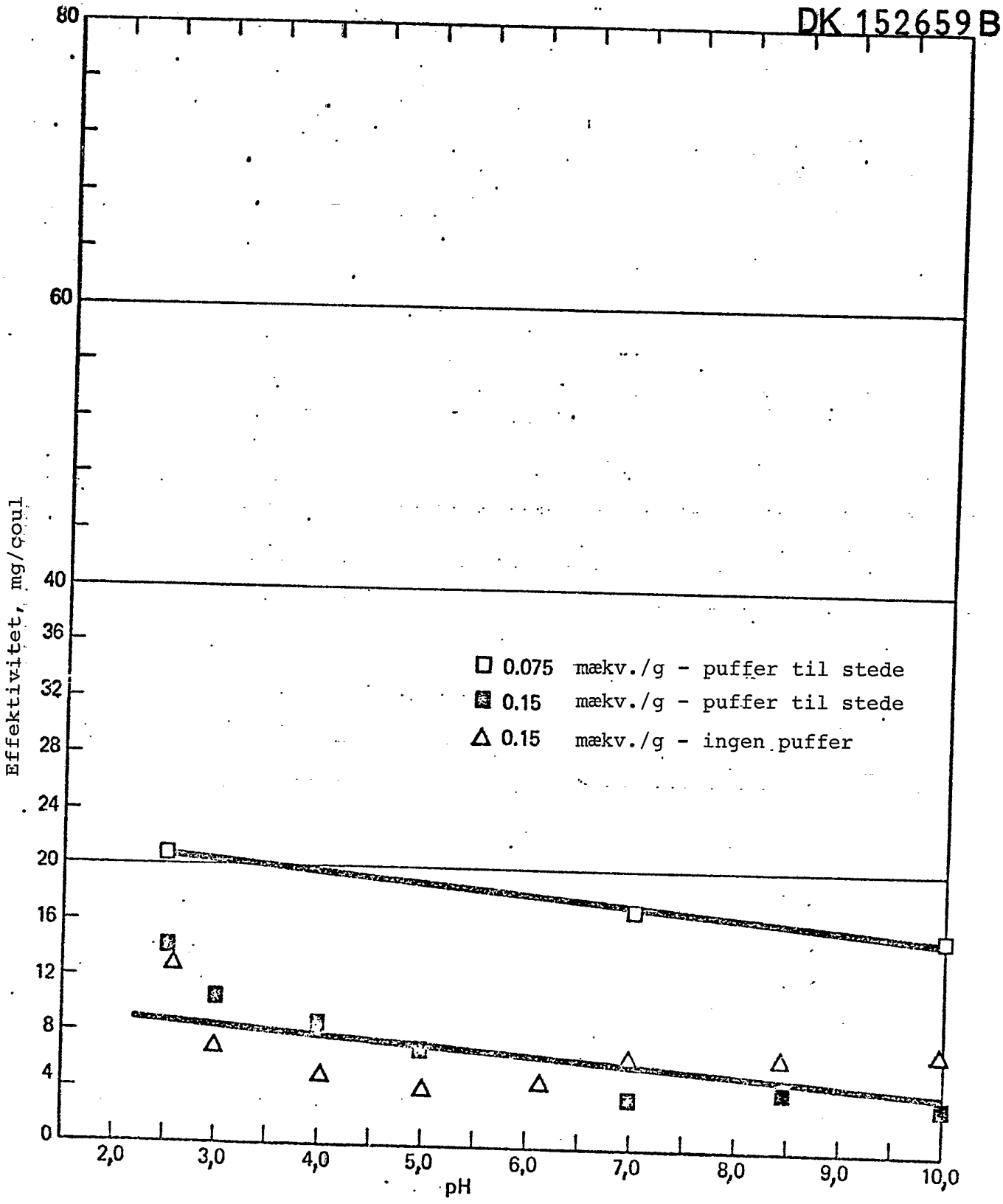


Fig. 4 - Effektivitet vs pH

Dodecylbenzyldimethylsulfoniumchlorid