



<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09D 5/44, C08F 8/00</p>	<p>A2</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/19400</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. Juli 1995 (20.07.95)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/00078</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 11. Januar 1995 (11.01.95)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 44 01 045.1 15. Januar 1994 (15.01.94) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HERBERTS GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAF- TUNG [DE/DE]; Christbusch 25, D-42285 Wuppertal (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLEIN, Klausjörg [DE/DE]; Richard-Strauß-Allee 33, D-42289 Wuppertal (DE). KIMPEL, Matthias [DE/DE]; Westfalendamm 6, D-58332 Schwelm (DE). VOGT-BIRNBRICH, Bettina [DE/DE]; Untenitter 3, D-42719 Solingen (DE).</p> <p>(74) Anwalt: HRABAL, Ulrich; Türk Gille Hrabal Leifert, Bruckn- erstrasse 20, D-40593 Düsseldorf (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i></p>
<p>(54) Title: ADDITIVES, THEIR PRODUCTION, CATHODICALLY PRECIPITABLE ELECTROPHORETIC ENAMELLING BATHS AND THEIR USE</p>		
<p>(54) Bezeichnung: ADDITIVE, DEREN HERSTELLUNG, DIESE ENTHALTENDE KATHODISCH ABSCHIEDBARE ELEKTROTAUHLACKBÄDER UND DEREN VERWENDUNG</p>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>Additives are disclosed, as well as their production and use in cathodically precipitable aqueous electrophoretic enamelling baths, in particular as anti-cratering agents causing no slippage effect, and baths containing the same. The additives are statistical polymers having the schematic formula (I): $-(\text{CH}_2\text{CHX})_a (\text{CH}_2\text{CHOR})_b (\text{CH}_2\text{CHOR}')_c (\text{CH}=\text{CH})_d-$, in which a = 0 to 20 % by moles; b = 50 to 99 % by moles; c = 0 to 50 % by moles; d = 0 to 50 % by moles; n = 5 to 1500; X stands for a substituent different from OR and OR'; R stands for C₁- to C₁₀-alkyl; R' stands for H and/or -COR''; R'' stands for C₁- to C₃-alkyl and the sum c + d equals at least 1 % by moles.</p>		
<p>(57) Zusammenfassung</p>		
<p>Beschrieben werden Additive, deren Herstellung und Verwendung in kathodisch abscheidbaren wäßrigen Elektrotackbädern, insbesondere als Antikraterrmittel ohne Abrutscheffekt, sowie diese enthaltende Bäder. Die Additive sind statistische Polymere der schematischen Formel (I): $-(\text{CH}_2\text{CHX})_a (\text{CH}_2\text{CHOR})_b (\text{CH}_2\text{CHOR}')_c (\text{CH}=\text{CH})_d-$, worin a = 0 bis 20 mol.-%, b = 50 bis 99 mol.-%, c = 0 bis 50 mol.-%, d = 0 bis 50 mol.-%, n = 5 bis 1500, X = ein von OR und OR' verschiedener Substituent, R = C₁- bis C₁₀-Alkyl, R' = H und/oder -COR'', R'' = C₁- bis C₃-Alkyl und die Summe aus c + d mindestens 1 mol.-% ergibt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

5

Additive, deren Herstellung, diese enthaltende kathodisch abscheidbare Elektrottauchlackbäder und deren Verwendung.

10

Die Erfindung betrifft den Zusatz von Additiven zur Oberflächenverbesserung bei der kathodischen Elektrottauchlackierung, insbesondere den Zusatz von Antikratermitteln. Es handelt sich dabei um Antikratermittel, die durch polymeranaloge Umsetzung hergestellt werden können. Aus so verbesserten Elektrottauchlackbädern werden Filme abgeschieden, diese können beispielsweise als Grundierungsschicht in einer Mehrschichtlackierung verwendet werden.

15

20

Die kathodische Elektrottauchlackierung (KTL) ist ein vor allem zum Grundieren von Automobilkarossen häufig angewandtes Verfahren, bei dem wasserverdünnbare, kationische Gruppen tragende Kunstharze mit Hilfe von Gleichstrom auf elektrisch leitende Körper abgeschieden werden. Dieses Prinzip ist in der Literatur beschrieben und in der Praxis weit verbreitet. Dabei wird ein Werkstück mit elektrisch leitender Oberfläche aus Metall oder elektrisch leitendem Kunststoff in ein wäßriges Elektrottauchlackbad gebracht, als Kathode an eine Gleichstromquelle angeschlossen und dann wird durch den fließenden Strom der Lack auf der Oberfläche koaguliert (EP-B-0 066 859, EP-A-0 004 090, DE-A-32 15 891). Das Elektrottauchlackbad besteht aus einer wäßrigen Dispersion, z.B. Suspension oder Emulsion, oder aus einer wäßrigen Lösung von einem oder mehreren Bindemitteln, die durch zumindest partielle Salzbildung mit organischen oder anorganischen Neutralisationsmitteln wasserdispergiertbar gemacht werden, aus darin dispergierten Pigmenten, Füllstoffen, Additiven, Lösemitteln und üblichen Hilfsmitteln.

25

30

35

Mit diesen Lackmaterialien sollen nach Abscheidung und dem Einbrennen und Vernetzen des entstandenen Films glatte Oberflächen erzeugt werden. Diese Filme sollen rauhe und unterschiedliche Untergrundflächen

gleichmäßig abdecken. Sie dienen zur Erzeugung eines homogenen Untergrundes für die Folgeschichten, die dann zusammen eine qualitativ hochwertige Mehrschichtlackierung ergeben sollen. In der Praxis treten jedoch in dem eingebrannten KTL-Film häufig Oberflächenstörungen, insbesondere Krater, oder ungleichmäßige Oberflächen auf. Die Ursachen dieser Beschichtungsstörungen können in den eingesetzten Elektrotacklack-Materialien liegen, häufig zeigt sich jedoch, daß diese Störungen aus in das Elektrotacklackbad eingeschleppten Verunreinigungen stammen. Beispiele für Verunreinigungen aus dem Lackmaterial sind Gelteilchen aus der Bindemittelherstellung, Verunreinigungen der Pigmente sowie Verunreinigungen, z.B. Öle oder Ablagerungen, aus Geräten, die zur Herstellung der Überzugsmittel dienen. Nachträglich über die zu beschichtenden Substrate eingeschleppte Fremdsbstanz sind z.B. Tiefziehfette, Korrosionsschutzfette, Nahtabdichtungsmaterialien sowie Substanzen aus der Vorbehandlung.

Eine weitere Klasse von Verunreinigungen sind solche, die nach dem Abscheiden des Elektrotacklacküberzugs aus der Luft auf dem nicht vernetzten Lackfilm abgelagert werden, beispielsweise silikonhaltige Aerosole, sowie Schmiermittel aus den Transportsystemen, die zur Bewegung der zu beschichtenden Teile notwendig sind.

Diese Stoffe gelangen vor dem Einbrennen auf den Lackfilm und verursachen dann bei dem Einbrennen beispielsweise durch Unverträglichkeiten Oberflächenstörungen, wie z.B. Krater. Eine mögliche Schädigung der Oberfläche durch diese Materialien ist nicht vorherzusehen, sondern muß durch Experimente ermittelt werden.

Diese Oberflächenstörungen verlangen aufwendige Nacharbeiten, um eine glatte Oberfläche der Nachfolgeschichten zu erreichen. Um deshalb eine kontinuierliche Produktion sicherzustellen, ist es notwendig, diese Art von Oberflächenstörungen zu vermeiden. Da eine Verhinderung der vielfältigen Ursachen von Kratern nur schwer zu erreichen ist, wird im allgemeinen versucht, die Kraterbildung durch Zusatz von Additiven zu vermeiden.

Als Additive zur Vermeidung von Kratern sind z.B. Silikonöle bekannt. Diese können in der entsprechenden Schicht angewandt die Kraterbildung unterdrücken, führen aber häufig in Nachfolgeschichten zu starken Oberflächenstörungen. Außerdem ist festzustellen, daß die Nachfolgeschichten schlecht auf solchen Basisschichten haften. Deshalb sind diese Additive für KTL-Schichten nicht geeignet.

Deshalb wurde versucht, andere, nicht silikonhaltige Additive zu finden, um diese häufigen Oberflächenstörungen zu vermeiden. Es werden in der US-A-4 810 535 als Zusatzmittel zu KTL-Systemen Polyoxyaalkylenpolyamin-Epoxidharz-Umsetzungsprodukte beschrieben. Damit sollen Krater vermieden werden. In der EP-A-0 324 951 werden Polyoxyaalkylenpolyamine als Zusatz zu KTL-Bädern beschrieben, um störungsfreie Filmoberflächen zu erhalten. In der DE-A-38 30 626 werden als Zusatzmittel zu KTL-Bädern modifizierte Acrylate beschrieben, die neutralisierbar oder nicht neutralisierbar dem Lackmaterial zugesetzt werden können. Auch in diesem Fall sollen Oberflächenstörungen verschiedener Art vermieden werden. Alle diese Materialien zeigen die Eigenschaft, daß sie in größeren Mengen eingesetzt werden müssen, um eine gute Antikraterwirkung zu erzielen. Dabei ergibt sich die Schwierigkeit, daß die Haftung zu Nachfolgeschichten, z.B. Füller oder Unterbodenschutzmaterialien, deutlich verschlechtert wird und Oberflächenrauigkeit und Verlaufsstörungen auftreten, was selbst bei kleinen Zusatzmengen erfolgen kann. Das führt dann zu schlechten Resultaten in Steinschlagtests oder der Korrosionsschutz von kritischen Karrosserieteilen wird verschlechtert. Außerdem treten dann häufig allgemeine Verlaufsstörungen auf, die die Qualität der Nachfolgeschichten negativ beeinflussen.

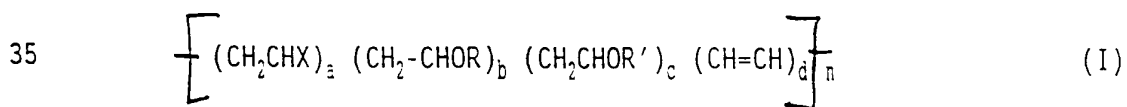
In der EP-A-0 301 293 werden kathodische Elektrotauchlackbäder beschrieben, die als Additiv ein Homo- oder Copolymer eines Alkylvinylethers mit einem C₂- bis C₄-Alkylrest enthalten. Die Homo- oder Copolymeren werden durch Polymerisation eines Alkylvinylethers gegebenenfalls zusammen mit bis zu 20 Gew.-% weiteren copolymerisierbaren Monomeren hergestellt. Die Polymeren besitzen gewichtsmittlere Molekulargewichte von 500 bis 100000 und werden in

Mengenanteilen von 10 bis 10000 ppm, bezogen auf das Gewicht des fertigen KTL-Bades eingesetzt. Die Nachteile der vorstehend aufgeführten Antikratermittel treten auch hier auf, insbesondere wenn das Antikratermittel im oberen Mengenbereich eingesetzt wird. Beim Einbrennen des KTL schwitzt das Antikratermittel aus, die Haftung von Nachfolgeschichten wird gestört. Liegt der Gehalt an Antikratermittel im KTL im unteren Bereich oder unterschreitet er diesen, so besitzen diese Antikratermittel ein unerwünschtes zu Oberflächenstörungen führendes Potential. Ein weiteres Problem von besonderer Bedeutung bei Verwendung der Antikratermittel nach EP-A-0 301 293 in KTL-Bädern besteht darin, daß insbesondere in Form von Plastisolen aufgebraachte Überzugsmittel, beispielsweise Unterbodenschutzschichten auf PVC-Basis, von den aus diesen KTL-Bädern abgeschiedenen und eingebrannten Lackschichten während des Gelierens abrutschen.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Oberflächen verbesserndes Mittel, insbesondere ein Antikratermittel, für KTL-Systeme bereitzustellen, das eine gute Antikraterwirkung hat, eine gute Nachfolgeschichthaftung aufweist, das Abrutschen von Nachfolgeschichten, insbesondere auf der Basis von Plastisolen, vermeidet und auch in größeren Mengen eingesetzt werden kann. Das Antikratermittel soll keine zu Oberflächenstörungen führende Wirkung besitzen, wenn sein Gehalt in KTL-Bädern niedrige Werte annimmt.

Es hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe gelöst werden kann durch den Zusatz bestimmter durch polymeranaloge Umsetzung hergestellter Substanzen zu KTL-Bädern.

Einen Gegenstand der Erfindung bilden daher Additive für kathodisch abscheidbare wäßrige Elektrottauchlackbäder in der Form von durch polymeranaloge Umsetzung erhaltenen statistisch aufgebauten Polymeren bzw. Copolymeren der schematischen Formel

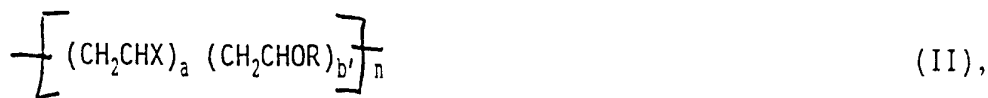


worin

- a = 0 bis 20 mol-%,
 b = 50 bis 99 mol-%,
 c = 0 bis 50 mol-%,
 5 d = 0 bis 50 mol-%,
 n = 5 bis 1500, bevorzugt zwischen 10 und 200,
 X = ein von OR und OR' verschiedener Substituent,
 bevorzugt Halogen, -COOR" oder -Aryl,
 R = C₁- bis C₁₀-Alkyl,
 10 R' = H und/oder $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-R}'' \end{array}$,
 R'' = C₁- bis C₃-Alkyl und
 die Summe aus c + d mindestens 1 mol-% ergibt.

- 15 Der in der vorliegenden Beschreibung und den Patentansprüchen
 verwendete Ausdruck "statistisch aufgebautes Polymer bzw. Copolymer"
 oder "statistisches Polymer bzw. Copolymer" besagt, daß einzelne
 und/oder Blöcke der durch die mol.-%-Angaben a, b, c, d und e
 gekennzeichneten Molekülanteile statistisch über das Gesamtmolekül der
 20 Polymeren bzw. Copolymeren verteilt sind. Zur Vereinfachung wird hier
 statt "Polymer bzw. Copolymer" der Ausdruck "Polymer" verwendet.

- Die erfindungsgemäßen Polymeren können auf verschiedene Weise
 hergestellt werden. Beispielsweise ist es möglich die Polymeren (1)
 25 herzustellen durch polymeranaloge Umsetzung von statistisch aufgebauten
 Polymeren der folgenden schematischen Formel



- 30 wobei

- a = 0 bis 20 mol-%,
 b' = 80 bis 100 mol-%,
 n = 5 bis 1500, bevorzugt zwischen 10 und 200,
 35 X = ein von OR und OR' verschiedener Substituent,
 bevorzugt Halogen, -COOR" oder -Aryl,
 R = C₁- bis C₁₀-Alkyl

mit sauren Verbindungen. Die Umsetzung kann unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt werden, beispielsweise in organischem Medium oder bevorzugt in Gegenwart von Wasser. Beispielsweise ist es möglich
5 unter erhöhtem Druck und/oder unter Temperaturerhöhung zu arbeiten. Besonders geeignet ist eine Umsetzung des polymeren Ausgangsmaterials (II) mit Wasser und Säure, wie z.B. organische Carbonsäuren und deren Derivate. Dabei können gegebenenfalls organische Lösemittel vorhanden
10 sein. Die Säuren können allein oder im Gemisch mit weiteren Katalysatoren eingesetzt werden.

In der Formel (I) sowie in den nachstehenden Formeln (II) und (III) werden für den Substituenten X als Beispiele Halogene angegeben. Beispiele für verwendbare Halogene sind Fluor, Chlor und Brom.
15 Bevorzugte Beispiele für die Arylgruppe in der Bedeutung von X sind Phenyl, sowie substituierte Phenylreste, wie C₁-C₄ alkylierte Phenylreste.

Bei der Herstellung der Polymeren der Formel (I) kann das Verhältnis von b zu c zu d und gegebenenfalls das Verhältnis R' = H zu R' = COR" im Polymeren (I) durch geeignete Wahl der verschiedenen
20 Verfahrensparameter bei der polymeranalogen Umsetzung gesteuert werden.

Beispielsweise haben die Wahl des Eduktes, Art und Menge der Säure im Reaktionsansatz, Anteil des Wassers im Reaktionsansatz sowie die Wahl
25 der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Reaktionsdauer, Reaktionsführung) einen steuernden Einfluß. Beispielsweise kann bei Temperaturen bis unter 150°C, bevorzugt von 80 bis 140°C gearbeitet werden. Der Druck liegt beispielsweise bei Normaldruck, es kann aber
30 z.B. auch bei höheren Drücken, bis zu 6 bar, bevorzugt unter 6 bar, gearbeitet werden.

Als Säuren für die polymeranaloge Umsetzung der Polymeren (II) sind neben typischen Lewis-Säuren, wie z.B. Bortrifluorid, anorganische
35 Säuren, wie z.B. Iodwasserstoff, Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, insbesondere jedoch organische Säuren, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure,

Milchsäure geeignet. Die Säuren können in wäßriger Lösung, aber auch in organischer Lösung eingesetzt werden, wie z.B. gasförmige Säuren, wie Chlorwasserstoffgas, gelöst in einem organischen Lösemittel. Die Säuren können einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden. Bevorzugt werden solche Säuren eingesetzt, wie sie als Neutralisationsmittel in üblichen KTL-Bädern Einsatz finden. Es ist nicht notwendig solche Säuren vor dem erfindungsgemäßen Einsatz des durch polymeranaloge Umsetzung des Polymeren (II) erzeugten Polymeren (I) im KTL aus der Reaktionsmischung zu entfernen. Beispiele dafür sind Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, daß Lewis-Säuren im allgemeinen katalytisch wirken und organische Säuren als Katalysatoren und/oder auch als Reaktionspartner wirken können.

Die Säuren werden beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polymeren (II) eingesetzt, während die Wassermenge im Reaktionsansatz beispielsweise bevorzugt 5 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polymeren (II) beträgt. Soll die Säure insbesondere katalytisch wirken, so kann der Anteil an Säure im Reaktionsansatz niedrig gewählt werden, beispielsweise zwischen 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polymeren (II). Soll R' im Zielpolymeren (I) partiell oder vollständig die Bedeutung von -COR" besitzen, so erfolgt dies durch Acylierung unter Verwendung einer organischen C₂-C₄-Carbonsäure, bevorzugt Essigsäure. Dabei wird bevorzugt mit einer größeren Menge der Säure gearbeitet, um die Acylierungsreaktion sicherzustellen. Es kommen dann beispielsweise 10 bis 100 Gew.-% Carbonsäure, bezogen auf das Gewicht des Polymeren (II) zum Einsatz und die Wassermenge im Reaktionsansatz wird bevorzugt niedrig gewählt.

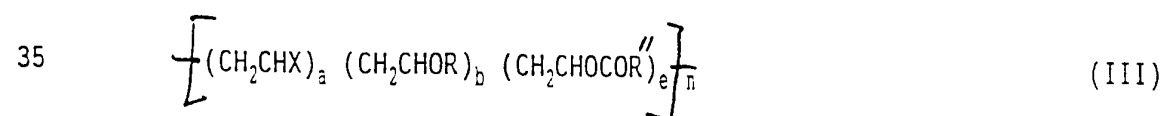
Erfindungsgemäß werden die durch polymeranaloge Umsetzung von Polymeren (II) mit Wasser und Säure hergestellten Polymeren (I) besonders bevorzugt in KTL-Bädern eingesetzt. Bei den hierfür verwendeten Edukt-Polymeren der schematischen Formel II handelt es sich um Homo- oder Copolymere von Vinylethern, die nach den üblichen dem Fachmann bekannten Polymerisationsmethoden auf radikalischem oder kationischem Wege hergestellt werden können. Beispielsweise können die in der

eingangs erwähnten EP-A-0 301 293 beschriebenen Homo- oder Copolymere von Vinylethern als Edukt-Polymere (II) eingesetzt werden.

5 Im Polymeren (I) liegt ein Verhältnis von a : b : c : d = 0 bis 20 mol-% : 50 bis 99 mol-% : 0 bis 50 mol-% : 0 bis 50 mol-% vor. Bevorzugt hat a im Polymeren (I) die Bedeutung 0 mol-%. Das Verhältnis von b : (c + d) im Polymeren (I) beträgt bevorzugt 60 bis 95 mol-% zu 5 bis 40 mol-%. Das Verhältnis von b : (c + d) sowie von c : d im Polymeren (I) kann beeinflusst werden durch Wahl der Verfahrensparameter, welche vom
10 Fachmann leicht anhand von Versuchen ermittelt werden können. So wird, insbesondere bei der vorstehend erwähnten polymeranalogen Umsetzung von Polymeren der Formel (II) mit Säuren, das b/(c + d)- und das c/d-Verhältnis zu niedrigen Werten verschoben durch Maßnahmen wie Anwendung
15 von Druck (Durchführung der polymeranalogen Reaktion im Autoklaven), erhöhte Reaktionstemperatur, lange Reaktionsdauer und Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts durch Entfernung von Reaktionsprodukten. Beispielsweise kann bei der polymeranalogen Umsetzung des Polymeren (II) ein flüchtiger Alkohol ROH dem Reaktionsgleichgewicht durch
20 Abdestillieren, gegebenenfalls unter Vakuum, entzogen werden.

Die polymeranaloge Umsetzung der Polymeren (II) kann unter Zuhilfenahme von Phasentransfer-Katalysatoren oder Emulgatoren durchgeführt werden. Bevorzugt werden jedoch derartige Hilfsstoffe bei der polymeranalogen
25 Umsetzung nicht zugesetzt. Es kann zweckmäßig sein, die polymeranaloge Umsetzung unter Sauerstoffausschluß durchzuführen. Zusätzlich können auch übliche Inhibitoren, wie beispielsweise Hydrochinon zugesetzt werden, um radikalisch ablaufende Nebenreaktionen weitgehend zu unterbinden.

30 Die Polymeren (I) können alternativ, jedoch weniger bevorzugt, durch polymeranaloge Umsetzung von statistisch aufgebauten Polymeren der schematischen Formel



mit Wasser und Base erhalten werden, wobei

a = 0 bis 20 mol-%,

b = 50 bis 99 mol-%,

e = 1 bis 50 mol-%,

5 n = 5 bis 1500, bevorzugt zwischen 10 und 200,

X = ein vor OR und OR' verschiedener Substituent,

bevorzugt Halogen, -COOR" oder -Aryl,

R = C₁- bis C₁₀-Alkyl,

R'' = C₁- bis C₃-Alkyl.

10

Als Basen können organische und/oder anorganische Basen eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind organische Amine, wie primäre, sekundäre und tertiäre Amine, sowie Hydroxide, wie Alkalimetallhydroxide, z.B. Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid. Die Basen werden im allgemeinen in katalytischen Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polymeren (III) eingesetzt, während die Wassermenge im Reaktionsansatz bevorzugt 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polymeren (III) beträgt. Die Basen sollen bevorzugt vor dem erfindungsgemäßen Einsatz des Polymeren (I) im KTL aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Das kann beispielsweise durch Destillation Extraktion oder auch durch Neutralisation erfolgen.

15

20

Die durch polymeranaloge Umsetzung hergestellten Polymeren (I) werden im allgemeinen als Reaktionsmischung mit Katalysator, Wasser und/oder organischem Lösemittel erhalten. Es ist zweckmäßig, organische Lösemittel oder anorganische Salze bildende Substanzen aus der Mischung zu entfernen. Carbonsäuren oder Wasser können aber im Reaktionsansatz verbleiben, da die im allgemeinen geringen Anteile in dieser Mischung das KTL-Bad nicht stören.

25

30

Die erfindungsgemäß als Oberflächen verbessernde Mittel in KTL-Bädern einsetzbaren Polymere (I) besitzen bevorzugt eine OH-Zahl zwischen 0 und 500 mg KOH/g, besonders bevorzugt unter 300, insbesondere bevorzugt unter 100. Die Polymeren (I) können beispielsweise C=C-Doppelbindungen entsprechend einer Iodzahl von 0 bis 250, bevorzugt unter 150, besonders bevorzugt unter 100 enthalten. Die olefinischen Doppelbindungen können isoliert und/oder konjugiert im Polymeren (I)

35

vorliegen. Sie können terminal oder entlang der Hauptkette verteilt vorliegen. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_w) der Polymeren (I) beträgt bevorzugt zwischen 500 und 100000. Die Polymeren (I) sind im wesentlichen wasserunlöslich und werden bei der kataphoretischen Abscheidung aus den erfindungsgemäßen KTL-Bädern im Verhältnis des Badfestkörpers mit abgeschieden, d.h. sie reichern sich nicht im KTL-Bad an. Die Polymeren (I) besitzen keine Membrangängigkeit hinsichtlich eines mit der Elektrotacklackierung gekoppelten Ultrafiltrationsprozesses, d.h. das Ultrafiltrat ist frei von ihnen.

Die Polymeren (I) wirken als Oberflächenverbessernde Mittel, wenn sie in KTL-Systemen in Mengenanteilen von beispielsweise 10 bis 10000 ppm, bevorzugt von 100 bis 7000 ppm, besonders bevorzugt von 200 bis 5000 ppm, bezogen auf fertiges KTL-Bad, eingesetzt werden.

Einen weiteren Gegenstand der Erfindung bilden kathodisch abscheidbare wäßrige Elektrotacklackbäder, die übliche für die kathodische Abscheidung geeignete Bindemittelsysteme neben gegebenenfalls Vernetzern, Pigmenten, Füllstoffen, Lösemitteln und/oder lacküblichen Zusätzen enthalten und zusätzlich ein oder mehrere Polymere (I) enthalten.

Bei der KTL-Abscheidung der erfindungsgemäßen KTL-Bäder entstehen nach dem Einbrennen (z.B. bei Temperaturen von 110 bis 190°C) glatte, krater- und störungsfreie Oberflächen, die keine Haftungsstörungen zu üblichen Nachfolgeschichten aufweisen. In Form von Plastisolen auf die eingebrannten KTL-Schichten aufgebraachte Überzugsschichten, z.B. Unterbodenschutzschichten zeigen eine gute Haftung zu der Grundierung und rutschen während des Geliervorgangs nicht ab. Eine unerwünschte Ungleichverteilung in der Schichtdicke des Plastisols wird sicher vermieden. Dies ist beispielsweise von wesentlicher Bedeutung in der Kraftfahrzeuglackierung, da KTL-grundierte Karossen auch an senkrechten Flächen, wie z.B. Radkästen oder im Schwellerbereich, mit Unterbodenschutz-Plastisolen, beispielsweise auf PVC-Basis, beschichtet werden. Die KTL-Bäder zeigen eine hervorragende Kraterfestigkeit. In weiten Grenzen werden die durch Verunreinigungen verursachten Krater

reduziert. Überraschenderweise sind keine zusätzlichen
Oberflächenstörungen zu bemerken, wenn nur geringe Mengen des
Antikratermittels vorliegen. Es können auch höhere Mengen des Polymeren
5 (I) als 10000 ppm vorhanden sein, ohne daß Störeffekte auftreten, wie
beispielsweise Ausschwitzen oder Störungen der Folgeschichthaftung.

Kathodische Elektrottauchlackbäder, denen erfindungsgemäß Polymere (I)
zugesetzt worden sind, zeichnen sich durch eine außerordentliche
10 Beständigkeit gegenüber Kontaminierung durch kraterverursachende
Substanzen aus.

Erfindungsgemäß können übliche Elektrottauchlackbäder eingesetzt werden,
die aus einer wäßrigen Lösung oder Dispersion von kathodisch
15 abscheidbaren selbst- oder fremdvernetzenden Kunstharzen,
gegebenenfalls Vernetzern, gegebenenfalls üblichen Pigmenten und/oder
Füllstoffen sowie weiteren lacküblichen Additiven und Hilfsstoffen,
sowie gegebenenfalls organischen Lösemitteln bestehen. Der
Festkörpergehalt der erfindungsgemäß eingesetzten KTL-Bäder, der sich
20 aus Bindemitteln, gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer, Pigmenten
und/oder Füllstoffen errechnet, liegt beispielsweise bei 10 bis 25
Gew.-% bezogen auf das gesamte Bad. Das Verhältnis von Pigmenten und
Füllstoffen zu Bindemittel (plus gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer)
liegt beispielsweise bei 0 bis 0,7 : 1, bezogen auf das Gewicht. Der
25 Gehalt an organischen Lösemitteln liegt beispielsweise bei bis zu 10
Gew.-%. Werden nicht selbstvernetzende Bindemittel eingesetzt, die
einen Vernetzer benötigen, so liegt das Verhältnis von
Bindemittel/Vernetzer beispielsweise bei 90 : 10 bis 60 : 40, jeweils
bezogen auf das Harzfestkörpergewicht.

30 Die in den KTL-Bädern verwendeten Bindemittel enthalten für diesen
Zweck übliche basische Harze mit basischen Gruppen, die Schwefel,
Stickstoff oder Phosphor enthalten können. Bevorzugt sind
stickstoffhaltige basische Gruppen. Diese Gruppen können quaternisiert
35 vorliegen, oder sie werden mit einem üblichen Neutralisationsmittel,
wie z.B. organische Monocarbonsäuren in ionische Gruppen überführt.

Basische Basisharze sind beispielsweise primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen enthaltende Harze, deren Aminzahlen z.B. bei 20 bis 250 mg KOH/g liegen. Das Gewichtsmittel (M_w) der Molmasse der Basisharze liegt bevorzugt bei 300 bis 10000. Als basische Gruppen treten neben $-NH_2$, $-NRH$, $-NR_2$ und $-N^+R_3$, z.B. auch $-S^+R_2$, $-P^+R_3$ auf, worin R beispielsweise einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen darstellt und die Reste R gleich oder verschieden sein können. Bevorzugt sind stickstoffhaltige basische Gruppen. Als Neutralisationsmittel, die in den wäßrigen Bindemittellösungen Anionen liefern, können die theoretisch bekannten und in der Praxis verwendeten anorganischen und/oder organischen Säuren eingesetzt werden. In der Praxis werden hauptsächlich einwertige Säuren eingesetzt, die eine gute Wasserverdünnbarkeit des Bindemittels bewirken. Bevorzugt werden Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure oder Alkylphosphorsäuren eingesetzt.

Basisharze sind z.B. Aminoacrylatharze, Aminoepoxidharze, Aminoepoxidharze mit endständigen Doppelbindungen, Aminopolyurethanharze, aminogruppenhaltige Polybutadienharze und modifizierte Epoxidharz-Kohlendioxid-Amin-Umsetzungsprodukte.

Diese Basisharze können selbstvernetzend sein oder sie werden mit bekannten Vernetzern im Gemisch eingesetzt. Beispiele für solche Vernetzer sind Aminoplastharze, blockierte Polyisocyanate, Vernetzer mit endständigen Doppelbindungen, Polyepoxidverbindungen oder Vernetzer, die umesterungsfähige und/oder umamidierungsfähige Gruppen enthalten.

Beispiele für in den kathodischen Tauchlack (KTL)-Bädern einsetzbare Basisharze und Vernetzer, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind in der EP-A-0 082 291, EP-A-0 234 395, EP-A-0 209 857, EP-A-0 227 975, EP-A-0 178 531, EP-A-0 333 327, EP-A-0 310 971, EP-A-0 456 270, US-A-3 922 253, EP-A-0 261 385, EP-A-0 245 786, DE-A-33 24 211, EP-A-0 414 199, EP-A-0 476 514 beschrieben. Diese Harze können allein oder im Gemisch eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Elektrotauchlacke können Pigmente enthalten. Als Pigmente können für die KTL-Abscheidung übliche Pigmente und/oder Füllstoffe eingesetzt werden, wie beispielsweise Ruß, Titandioxid, Eisenoxidrot, Kaolin, Talkum oder Siliciumdioxid. Die Pigmente werden bevorzugt in üblichen Pigmentpastenharzen dispergiert und angerieben. Solche Harze sind beispielsweise in der EP-A-0 469 497 beschrieben. Das Herstellen der Pigmentpasten und das Herstellen der kathodischen Tauchlackbäder sind dem Fachmann geläufig. Beispielsweise können Pigmente und/oder Füllstoffe in üblichen Anreibebindemitteln dispergiert und dann auf einem geeigneten Aggregat, z.B. einer Perlmühle vermahlen werden. Die so erhaltene Pigmentpaste kann dann in verschiedener Weise den KTL-Bindemitteln zugesetzt werden. Beispielsweise wird sie mit den KTL-Bindemitteln vermischt. Aus diesem Material kann dann durch Verdünnen mit voll entsalztem Wasser das KTL-Überzugsbad hergestellt werden. Ein Beispiel für eine andere Vorgehensweise überführt zuerst die neutralisierten und somit wasserlöslichen Bindemittel oder Bindemittelmischungen in eine Dispersion. Diese wird weiter mit voll entsalztem Wasser verdünnt und danach wird die wäßrige Pigmentpaste zugefügt. Man erhält so ebenfalls ein beschichtungsfähiges KTL-Bad. Solche Elektrotauchlackbäder enthalten neben Pigmenten und Füllstoffen auch notwendige Neutralisationsmittel; sie können zusätzlich für KTL-Bäder übliche Lösungsmittel und/oder weitere lackübliche Zusätze oder Hilfsstoffe, wie z.B. Entschäumer oder Katalysatoren, enthalten.

Das oberflächenverbessernde Mittel der Formel (I) kann den Elektrotauchlackbädern von vornherein bei der Herstellung, oder aber auch nachträglich unmittelbar bei der Verwendung zur Elektrotauchlackierung, zugesetzt werden.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Antikrateradditiv kann beispielsweise in der Bindemittelmischung vor oder nach dem Neutralisieren dispergiert werden und gemeinsam mit dem Bindemittel in die Dispersionsphase überführt werden. Ein Beispiel für eine andere Verfahrensweise liegt darin, daß nach Überführung der Bindemittel in die Wasserphase das Additiv mit einem Hilfsmittel, wie z.B. einem Teil der dispergierbaren

neutralisierten Harze oder neutralisiertem Pastenharz oder einem geeigneten Lösemittel der Dispersion zugeführt werden. Nach gründlicher Homogenisation ist das Additiv stabil eingearbeitet.

5

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das Antikrateradditiv in eine gegebenenfalls verwendete Pigmentpaste einzuarbeiten. Das geschieht vorteilhafterweise vor dem Vermahlen der Pigmentpaste, um so sicherzustellen, daß das Additiv homogen in der Pigmentpaste verteilt wird. Die so erhaltenen Pasten sind stabil und zeigen nach Zufügen zu dem Elektrotauchlacküberzugsbad die gewünschten Eigenschaften.

10

Selbstverständlich kann das erfindungsgemäß als Antikratermittel in kathodischen Elektrotauchlacken einsetzbare Polymere (I) auch im Gemisch mit einem oder mehreren anderen Antikratermitteln, die für die Anwendung in kathodischen Elektrotauchlackbädern geeignet sind, eingesetzt werden.

15

Beispiele für solche in kathodischen Elektrotauchlackbädern als Antikratermittel einsetzbare Substanzen sind Copolymere von Alkylvinylethern, Polyester mit beta-Hydroxyalkylgruppen, Polyoxyalkylenpolyamine, Polyetherurethane mit im Molekül befindlichen Amingruppen, kationische Acrylatharze, kationische Mikrogele, Polymermikroteilchen und/oder Polyoxyalkylenpolyamin-Epoxidharz-Umsetzungsprodukte.

20

25

Dabei wird bevorzugt die Summe der eingesetzten Antikratermittel möglichst gering gehalten, bevorzugt unter 2 Gew.-%, bezogen auf das fertige KTL-Bad. Wird die Menge zu groß, können sich Nachteile bei den Lackeigenschaften ergeben.

30

Es ist möglich, zu beschichtungsfertigen KTL-Bädern das Antikrateradditiv nachträglich zuzusetzen. Zweckmäßig wird es dafür in eine wasserverdünnbare Form überführt, wie z.B. durch Lösemittel, wasserdispergierbare Emulgatoren, wasserverdünnbare Bindemittel oder wasserverdünnbare Pastenharze. Diese Vorgehensweise ist besonders dann geeignet, wenn es sich herausgestellt hat, daß beim Arbeiten mit einem

35

KTL-Bad Oberflächenstörungen auftreten. Nach dem Zusatz des erfindungsgemäßen Antikratermittels werden diese Störungen dann beseitigt.

5

Aus den erfindungsgemäß mit Antikratermittel versehenen Elektrotauchlackbädern können unter üblichen Bedingungen verschiedene Substrate beschichtet werden. Diese weisen nach dem Einbrennen eine glatte, kraterfreie Oberfläche auf. Durch das erfindungsgemäß

10 eingesetzt Antikrateradditiv werden auch bei Einsatz größerer Mengen sonstige Lackeigenschaften, wie z.B. Korrosionsschutz, Steinschlagfestigkeit, Nachfolgeschichthaftung, nicht beeinflusst.

10

15

Ein Abrutschen von auf die eingebrannten KTL-Schichten aufgetragenen Plastisol-Überzugsschichten, z.B. Unterbodenschutzschichten, während des Geliervorgangs wird vermieden.

20

25

30

Alternativ zu ihrer Verwendung als Oberflächenverbessernde Additive im KTL-Bad können die Polymeren (I) auch gemäß der Verfahrensweise der noch nicht offen gelegten Anmeldung P 4 303 812 der gleichen Anmelderin zur Nachbehandlung von KTL-Filmen eingesetzt werden. Dazu werden o/w-Emulsionen (Öl-in-Wasser-Emulsionen) der Polymeren (I) hergestellt. Feuchte, nicht vernetzte KTL-Überzüge, die aus von Polymeren (I) freien KTL-Bädern abgeschieden wurden, werden mit diesen Emulsionen vor dem

25 nachfolgenden Einbrennen in Kontakt gebracht. Der oberflächenverbessernde Effekt bei Verwendung der Polymeren (I) als o/w-Emulsion, insbesondere die Antikraterwirkung, entspricht völlig dem wie beim Einsatz der Polymeren (I) als Bestandteil des KTL-Bades. Auch hier ist die Haftung zu Nachfolgeschichten einwandfrei und das

30 Abrutschen von Plastisolen während des Geliervorgangs wird vermieden.

35

Das erfindungsgemäß verwendete Antikratermittel eignet sich somit insbesondere auf dem Kraftfahrzeugsektor, beispielsweise zur Grundierung von Kraftfahrzeugkarosserien oder Kraftfahrzeugkarosserieteilen, mit nachfolgendem Mehrschicht-Lackaufbau.

Herstellung der Polymeren (I) durch polymeranaloge Umsetzung**Beispiel 1**

5

Ein zwei Phasen ausbildendes Gemisch aus 1200 g eines handelsüblichen Polyethylvinylethers (Lutonal A 25^R der BASF AG), 400 g Eisessig und 200 g deionisiertem Wasser wird 8 Stunden unter Rühren und Inertgasspülung auf 100°C erhitzt. Dabei werden 102 g Ethanol abdestilliert. Das
10 erhaltene Material bildet ein stabiles Einphasensystem aus.

Beispiel 2

15

Beispiel 1 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß 100 g Eisessig, 50 g deionisiertes Wasser und 10 ml einer 41 %igen Lösung von Bortrifluorid in Eisessig eingesetzt werden. Es werden 132 g Destillat
gewonnen.

Beispiel 3

20

Beispiel 1 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß 50 g Eisessig und 72 g deionisiertes Wasser eingesetzt werden. Es werden 72 g Destillat
gewonnen.

25

Beispiel 4

30

Beispiel 1 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß kein Eisessig, 50 g deionisiertes Wasser und 2 ml der Bortrifluorid-Lösung aus Beispiel 2 eingesetzt werden. Das erhaltene Einphasensystem weist eine Jodzahl von
53 auf.

Herstellung einer Pigmentpaste**Beispiel 5**

35

Zu 223 Teilen eines Pastenharzes nach EP-A-0 469 497 A1 Beispiel 1 (55 %) werden unter einem schnelllaufenden Rührwerk 15 Teile Essigsäure (50

%), 30 Teile eines handelsüblichen Netzmittels (50 %) und 374 Teile deionisiertes Wasser gegeben.

5 Dazu werden 5 Teile Ruß, 5 Teile pyrogene Kieselsäure, 25 Teile Dibutylzinnoxidpulver, 38 Teile Bleisilikat und 560 Teile Titandioxid gegeben. Mit ca. 225 Teilen deionisiertem Wasser wird auf ca. 50 % Festkörper eingestellt und auf einer Perlmühle vermahlen. Es entsteht

10

Herstellung von Antikratermittelzubereitungen

Vergleichsversuch A

15 42,5 Teile des Pastenharzes nach EP-A-0 469 497 Beispiel 1 (55 %) werden mit 23 Teilen des handelsüblichen Polyethylvinylethers von Beispiel 1 und 2,3 Teilen Essigsäure (50 %) vermischt und mit 43,6 Teilen deionisiertem Wasser verdünnt.

20

Beispiel 6a

Es wird wie im Vergleichsversuch A verfahren mit dem Unterschied, daß der Polyethylvinylether durch 32 Teile des durch polymeranaloge Umsetzung hergestellten Antikratermittels aus Beispiel 1 ersetzt wird.

25

Beispiele 6b bis d

Es wird wie im Vergleichsversuch A verfahren mit dem Unterschied, daß der Polyethylvinylether jeweils durch die gleiche Menge der durch polymeranaloge Umsetzung hergestellten Antikratermittel aus den

30

Herstellung eines kathodischen Tauchlacks

35

Beispiel 7a

- 5 a) 832 Teile des Monocarbonats eines Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A (Handelsprodukt Epicote 828) werden mit 830 Teilen eines handelsüblichen Polycaprolactonpolyols (Handelsprodukt CAPA 205) und 712 Teilen Diglykoldimethylether gemischt und bei 70 bis 140°C mit ungefähr 0,3 % BF₃-Etherat zur Reaktion gebracht bis eine Epoxidzahl von 0 erreicht wird. Zu diesem Produkt (Festkörper 70 %, 2 Äquivalente Carbonat) werden bei 40 bis 80°C in Gegenwart von 0,3 % Zn-Acetylacetonat als Katalysator 307 Teile eines
- 10 Umsetzungsproduktes aus 174 Teilen Toluylendiisocyanat (2 Äquivalente NCO) mit 137 Teilen 2-Ethylhexanol unter Zugabe von 0,3 % Benzyltrimethylammoniumhydroxid (Triton B) mit einem NCO-Gehalt von ca. 12,8 % gegeben. Es wird bis zu einem NCO-Wert von ca. 0 umgesetzt und dann mit Diglykoldimethylether auf ca. 70 %
- 15 Festkörper eingestellt.
- b) Zu 1759 Teilen eines Biscarbonats eines Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A (Handelsprodukt Epicote 1001^a) werden bei 60 bis 80°C 618 Teile eines Umsetzungsproduktes aus 348 Teilen
- 20 Toluylendiisocyanat (80 %, 2,4 Isomeres; 20 % 2,6 Isomeres) mit 274 Teilen 2-Ethylhexanol unter Zugabe von 0,3 % Benzyltrimethylammoniumhydroxid als Katalysator mit einem Rest-NCO-Gehalt von 12,8 % langsam zugegeben unter Katalyse von 0,3 % eines nicht-ionischen Emulgators (Triton B^a). Die Reaktion wird bis zu
- 25 einem NCO-Wert von ca. 0 fortgesetzt. Das Produkt hat einen Feststoffgehalt von 70 %. Zu 860 Teilen Bishexamethylentriamin in 2315 Teilen Methoxypropanol gelöst werden bei einer Temperatur von 20 bis 40°C 622 Teile des Umsetzungsproduktes aus 137 Teilen 2-Ethylhexanol mit 174 Teilen Toluylendiisocyanat unter
- 30 Benzyltrimethylammoniumhydroxid-Katalyse (0,3 %) zugegeben (NCO-Gehalt ca. 12,8 %) und bis zu einem NCO-Gehalt von ungefähr 0 umgesetzt. Dann werden 4737 Teile des Umsetzungsproduktes b) und 3246 Teile des Reaktionsproduktes a) (jeweils 70 % in Diglykoldimethylether) zugegeben und bei 60 bis 90°C zur Reaktion
- 35 gebracht. Bei einer Aminzahl von ca. 32 mg KOH/g wird die Reaktion beendet. Das entstehende Produkt wird im Vakuum auf einen Festkörper von ca. 85 % abdestilliert und nach Neutralisation mit

30 mmol Ameisensäure/100 g Harz in eine wäßrige Dispersion überführt (Festkörper 40 %).

5 Zu 815,5 Teilen der vorstehend erhaltenen Dispersion werden 4,5 Teile Ameisensäure (50 %) und 1760 Teile deionisiertes Wasser gegeben. Unter gutem Rühren werden 420 Teile Pigmentpaste nach Beispiel 5 zugesetzt.

10 Beispiel 7b

Zu dem kathodischen Tauchlack von Beispiel 7a werden 1,5 Teile einer kraterbildenden Substanz (Anticorrit 15 N-68, Fa. Fuchs Mineralölwerke, Mannheim) gegeben und über Nacht homogen verteilt. Die kraterbildende Substanz kann zur besseren Einarbeitung vorher mit einer Mischung aus
15 Xylol und Butylglykol verdünnt werden.

Herstellung von kathodischen Elektrotauchlackierungen

20 Beispiele 7c bis g

Dem verkraterten Lack aus Beispiel 7b werden jeweils 25 Teile Antikratermittelzubereitung gemäß Vergleichsversuch A und den erfindungsgemäßen Beispielen 6a bis 6d gemäß nachfolgender Tabelle zugesetzt und gut homogenisiert.

25 Aus diesen kathodischen Lackbädern werden übliche phosphatierte Stahlbleche beschichtet (Trockenfilmschichtdicke ca. 20 μm) und 15 Minuten bei 165°C Objekttemperatur eingebrannt. Beurteilt wird das Verhalten bezüglich Kraterausbildung und das Abrutschverhalten von auf
30 die eingebrannte KTL-Schicht aufgetragenen PVC-Materialien. Dazu werden ca. 10 g des PVC-Materials aufgebracht und das senkrecht stehende Probeblech wird 10 Minuten bei 140°C Objekttemperatur eingebrannt. Beurteilt wird das Abrutschverhalten, ausgedrückt als Strecke in
35 Zentimetern, um die das PVC-Material gewandert ist. Dabei verändert das PVC-Material nicht seine äußere Form, so daß die Strecke durch Ausmessen der Differenz der Unterkante des PVC-Materials vor und nach

dem Einbrennen bestimmt werden kann. Die PVC-Materialien sind übliche Unterbodenschutzmaterialien der Fa. Dr. A. Stankiewicz GmbH, Celle und Teroson GmbH, Heidelberg.

5

	Beispiel	Krater	Abrutschverhalten (cm)
	7a ¹⁾	wenig	0
10	7b ²⁾	viele	0
	7c (7b + Vergl. A)	keine	4
	7d (7b + 6a)	keine	0
	7e (7b + 6b)	keine	0
	7f (7b + 6c)	keine	0
15	7g (7b + 6d)	keine	0

¹⁾ ohne Antikratermittel und ohne Krater verursachende Substanz

²⁾ ohne Antikratermittel

20

Die Korrosionsschutzergebnisse und die technologischen Eigenschaften der verschiedenen Ansätze sind vergleichbar und ergeben gute Resultate.

25

30

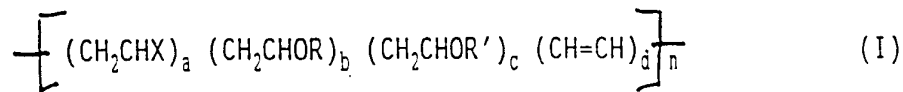
35

5

Patentansprüche:

- 1) Additiv für kathodisch abscheidbare wäßrige Elektrottauchlackbäder
in der Form eines Polymers der schematischen Formel

10



worin die durch die Indices a, b, c, und d gekennzeichneten
Molekülteile statistisch über das Gesamtmolekül verteilt sind

15

worin

a = 0 bis 20 mol.-%,

b = 50 bis 99 mol.-%,

c = 0 bis 50 mol.-%,

20

d = 0 bis 50 mol.-%,

n = 5 bis 1500,

X = ein von OR und OR' verschiedener Substituent,

R = C₁ - bis C₁₀-Alkyl,

R' = H und/oder -COR'',

25

R'' = C₁ - bis C₃-Alkyl und

die Summe aus c + d mindestens 1 mol.-% ergibt.

- 2) Additiv nach Anspruch 1, erhältlich durch polymeranaloge Umsetzung
von statistisch aufgebauten Polymeren der schematischen Formel

30



worin

a, n, X und R wie in Anspruch 1 definiert sind und

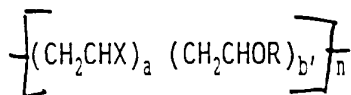
35

b' = 80 bis 100 mol.-%,

mit sauren Verbindungen.

- 3) Verfahren zur Herstellung der Additive nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein statistisch aufgebautes Polymer der schematischen Formel

5

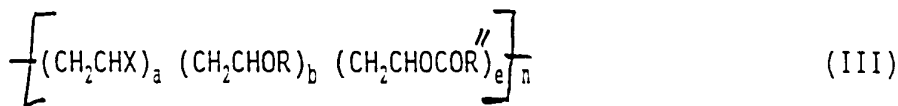


worin a, b', n, X und R wie in Anspruch 1 und 2 definiert sind, mit sauren Verbindungen umgesetzt.

10

- 4) Verfahren zur Herstellung der Additive nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein statistisch aufgebautes Polymer der schematischen Formel

15



worin a, b, n, X, R und R'' wie in Anspruch 1 definiert sind und e = 1 bis 50 mol.-%, in wäßrigem Medium mit Basen umgesetzt.

20

- 5) Additiv und Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das Polymere der schematischen Formel (I) ein gewichtsmittleres Molekulargewicht (Mw) von 500 bis 100000, eine OH-Zahl von 0 bis 500 und C=C-Doppelbindungen entsprechend einer Jodzahl von 0 bis 250 aufweist.

25

- 6) Kathodisch abscheidbare wäßrige Elektrottauchlackbäder, die übliche für die kathodische Abscheidung geeignete Bindemittelsysteme neben gegebenenfalls Vernetzern, Pigmenten, Füllstoffen, Lösemitteln und/oder lacküblichen Zusätzen enthalten, die zusätzlich ein oder mehrere Additive gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche oder hergestellt gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche enthalten.

30

- 7) Kathodisch abscheidbare wäßrige Elektrottauchlackbäder nach Anspruch 6, enthaltend 10 bis 10000 ppm der Additive, bezogen auf das fertige Bad.

35

8) Verwendung der Additive nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 5 oder hergestellt nach dem Verfahren der Ansprüche 3, 4 oder 5 in kathodisch abscheidbaren Elektrotauchlackbädern.

5

9) Verwendung der Additive nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 5 oder hergestellt nach dem Verfahren der Ansprüche 3, 4 oder 5 als Antikratermittel für aus Elektrotauchlackbädern kathodisch abgeschiedene Überzüge.

10

10) Verwendung der Additive nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 5 oder hergestellt nach dem Verfahren der Ansprüche 3, 4 oder 5 als Antikratermittel ohne Abrutscheffekt von Nachfolgeschichten für aus Elektrotauchlackbädern kathodisch abgeschiedene Überzüge.

15

11) Verwendung der Additive nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 5 oder hergestellt nach dem Verfahren der Ansprüche 3, 4 oder 5 für aus Elektrotauchlackbädern kathodisch abgeschiedene Überzüge bei der Herstellung von Mehrschichtlackierungen.

20

25

30