



(19) Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: AT 395 604 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1087/91

(51) Int.Cl.⁵ : C25D 13/10
C09D 7/12

(22) Anmeldetag: 29. 5.1991

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 6.1992

(45) Ausgabetag: 25. 2.1993

(73) Patentinhaber:

VIANOVA KUNSTHARZ AKTIENGESELLSCHAFT
A-8402 WERNDORF, STEIERMARK (AT).

(72) Erfinder:

KRIESSMANN INGO DR.
GRAZ, STEIERMARK (AT).
PAAR WILLIBALD DR.
GRAZ, STEIERMARK (AT).
GOSSAK KURT
GRAZ, STEIERMARK (AT).

(54) VERWENDUNG VON ACRYLAT-EMULSIONSCOPOLYMERISATEN ALS ADDITIVE FÜR WÄSSRIGE KATIONISCHE LACKE

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung von nichtionisch stabilisierten Acrylat-Emulsionscopolymerisaten als Additive für wässrige kationische Lacke, insbesonders für kathodisch abscheidbare Elektrotauchlacke, zur Verhinderung von Oberflächenstörungen und zur Verbesserung der Haftung von Folgeschichten, insbesonders von PVC-haltigen Lackmaterialien.

Die Emulsionscopolymerisate enthalten als Monomere (Meth)acrylsäureester und/oder Diester der Malein- und/oder Fumarsäure mit Alkanolen, Monoester der (Meth)acrylsäure mit Diolen und gegebenenfalls Vinylmonomere, vorzugsweise Styrol, und (Meth)acrylamid.

Die Additive werden in einer Menge von 0,2 bis 5,0 Gew.-%, berechnet auf Feststoff und bezogen auf den Feststoffanteil des Bindemittels im Lack, zugesetzt.

B

395 604

AT

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Acrylat-Emulsionscopolymersaten als Additive für wäßrige kationische Lacke, insbesonders für kathodisch abscheidbare Elektrotauchlacke, zur Verhinderung von Oberflächenstörungen und zur Verbesserung der Haftung von Folgeschichten, insbesonders von PVC-hältigen Lackmaterialien.

5 Additive für diesen Einsatzzweck sind gemäß dem derzeitigen Stand der Technik in den meisten Fällen kationische Acrylatcopolymersate, welche durch Lösungspolymerisation in wassermischbaren oder zumindest wassertoleranten Lösemitteln erhalten werden. Derartige Produkte werden beispielsweise in der AT-PS 392 649 und in der AT-PS 392 478 beschrieben. Aus der DE-A- 38 30 626 sind zur Vermeidung von Kratern Additive auf der Basis von kationischen Polymermikroteilchen bekannt, die durch Emulsionscopolymerisation von (Meth)acrylmonomeren mit einem Anteil von polyfunktionellen Monomeren hergestellt werden.

10 Es hat sich jedoch gezeigt, daß im praktischen Betrieb der Elektrotauchlackierung die im kathodisch abscheidbaren Tauchlack enthaltenen kationischen Additive in einem proportional zu hohen Anteil abgeschieden werden und somit die Konzentration der Additive abnimmt, was in der Folge zum Auftreten von Oberflächenstörungen führen kann. Eine vorbeugende Überdosierung ist nicht sinnvoll und würde auch eine Verschlechterung der Zwischenschichthaftung bewirken. Überdies wird durch kationische Additive der MEQ-Wert (Milliäquivalent an erforderlichem Neutralisationsmittel, bezogen auf 100 g Festharz) verändert, welcher wiederum den Vorgang der Elektrobeschichtung und die sogenannte Abscheidungscharakteristik der Lacke wesentlich beeinflußt.

15 Es wurde nun gefunden, daß diese Schwierigkeiten durch die Verwendung von nichtionisch stabilisierten Acrylat-Emulsionscopolymersaten vermieden werden können.

20 Die vorliegende Erfindung betrifft demgemäß die Verwendung von nichtionisch stabilisierten Acrylat-Emulsionscopolymersaten, welche als Monomere

- (A) 60 bis 95 Gew.-% (Meth)acrylsäureester und/oder Diester der Malein- und/oder Fumarsäure mit Alkanolen, deren Alkylreste 1 bis 12 C-Atome aufweisen,
25 (B) 5 bis 40 Gew.-% Monoester der (Meth)acrylsäure mit Diolen, deren Alkylenreste 2 bis 4 C-Atome aufweisen, und gegebenenfalls
(C) bis zu 20 Gew.-% mit (A) und (B) copolymerisierbare Vinylmonomere, vorzugsweise Styrol und/oder
(D) bis zu 10 Gew.-% (Meth)acrylamid

30 enthalten, wobei die Summe der Prozentzahlen der Komponenten (A) bis (D) 100 ergeben muß, und welche eine Hydroxylzahl von 15 bis 170 mg KOH/g, vorzugsweise von 40 bis 100 mg KOH/g aufweisen, als Additive für wäßrige kationische Lacke, insbesonders für kathodisch abscheidbare Elektrotauchlacke, zur Verhinderung von Oberflächenstörungen und zur Verbesserung der Haftung von Folgeschichten, insbesonders von PVC-hältigen Lackmaterialien.

35 Die erfindungsgemäß verwendeten Additive sind frei von organischen Lösemitteln und bewirken aufgrund ihres nichtionischen Charakters keine Änderungen des MEQ-Wertes des Lackes. Sie verursachen auch nicht die einleitend beschriebenen, bei den Produkten des Standes der Technik auftretenden Störungen bei Unter- oder Überdosierung, soferne die Zusatzmenge in einem Bereich zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 3 Gew.-%, liegt. Die Additive können dem Lack in jeder Verarbeitungsphase zugesetzt werden.

40 Gegenüber den vor allem in der Automobilindustrie eingesetzten Unterbodenschutzmassen bzw. Nahtabdichtungsmassen auf PVC-Basis zeigen die eingearbeiteten Lackfilme, welche die erfindungsgemäß verwendeten Additive enthalten, selbst bei ungenügender Vernetzung in den meisten Fällen eine Verbesserung der Zwischenschichthaftung.

45 Die Herstellung der Acrylat-Emulsionscopolymersate erfolgt in üblicher Weise. Die Art der eingesetzten Monomeren und deren Mengenverhältnisse sind durch die Erfindungsdefinition und die Ausführungsbeispiele beschrieben.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie in ihrem Umfang zu beschränken. Alle Angaben in Teilen oder Prozenten beziehen sich, soferne nichts anderes angegeben ist, auf Gewichtseinheiten.

50 1. Herstellung der Additive (1) bis (6):

55 In einem für die Emulsionspolymerisation geeigneten Reaktionsgefäß werden 50 Tl e deionisiertes Wasser sowie 40 Tl e einer Flotte, welche 100 Tl e deionisiertes Wasser, 100 Tl e der in der Tabelle 1 angegebenen Monomerenmischung, 3 Tl e eines mit 30 Mol Ethylenoxid polyethoxylierten Nonylphenols, 0,2 Tl e tert.-Dodecylmercaptan und 0,3 Tl e Ammoniumperoxodisulfat enthält, auf 85 °C erwärmt. Die verbleibenden 163,5 Tl e der Flotte werden aus einem Zugabegefäß, welches mit einem Rührer ausgestattet ist, innerhalb von 2 Stunden gleichmäßig zugegeben. Der theoretische Feststoffgehalt von 40 % ist nach einer Reaktionszeit von weiteren 2 Stunden erreicht. Der Ansatz wird auf 25 °C gekühlt und durch ein Nylonnetz (180 Maschen/cm²) filtriert.

Tabelle 1

5	ADDITIV	MMA	EA	BA	EHA	HEMA	HBA	ST	MAA	AA	OH-Zahl
10	(1)	35	--	50	--	10	--	--	--	5	43
	(2)	35	--	--	42	--	5	18	--	--	19
	(3)	20	22	20	--	38	--	--	--	--	64
	(4)	20	--	40	--	--	25	15	--	--	97
	(5)	37	--	50	--	5	--	--	8	--	22
	(6)	35	20	--	30	--	10	5	--	--	39

- 15 MMA = Methylmethacrylat
EA = Ethylacrylat
BA = Butylacrylat
EHA = 2-Ethylhexylacrylat
HEMA = 2-Hydroxyethylmethacrylat
HBA = 4-Hydroxybutylacrylat
20 ST = Styrol
MAA = Methacrylamid
AA = Acrylamid

25 2. Herstellung der Klarlacke

Klarlack (1)

500 Tle eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A (Epoxidäquivalentgewicht ca. 500) werden in 214 Tlen Propylenglykolmonomethylether gelöst und bei 110 °C mit 83 Tlen (0,3 Mol) eines Halbesters aus Phthalsäureanhydrid und 2-Ethylhexanol in Gegenwart von 0,5 g Triethylamin als Katalysator bis zu einer Säurezahl von weniger als 3 mg KOH/g umgesetzt. Anschließend werden 120 Tle (0,4 Mol) eines NH-funktionellen Oxazolidins aus Aminoethylethanolamin, 2-Ethylhexylacrylat und Formaldehyd, sowie 26 Tle (0,2 Mol) Diethylaminopropylamin zugefügt. Der Ansatz wird bei einer Temperatur von 80 °C bis zu einem Epoxidwert von praktisch 0 gehalten und mit 200 Tlen Propylenglykolmonomethylether verdünnt.

70 Tle (Festharz) dieses Bindemittels werden mit 30 Tlen (Festharz) einer Vernetzungskomponente (siehe folgenden Absatz) kombiniert. Nach Zugabe von 1 % Blei (berechnet als Metall) in Form von Bleioctoat und 40 Millimol Ameisensäure pro 100 g Festharz wird mit deionisiertem Wasser ein 15%iger Klarlack hergestellt.

Herstellung einer Vernetzungskomponente auf Basis von modifizierten Malonestern, entsprechend dem Beispiel 1 der AT-PS 379 602:

Zu einer Mischung aus 160 g (1 Mol) Malonsäurediethylester, 0,85 g (0,01 Mol) Piperidin und 0,54 g (0,01 Mol) Ameisensäure (85 %) werden bei 70 °C 33 g (1 Mol) Paraformaldehyd (91 %) portionsweise so zugegeben, daß durch die exotherme Reaktion die Temperatur nicht über 90 °C steigt. Das Reaktionsgemisch wird bei 90 °C weitergerhürt, bis der Paraformaldehyd vollständig gelöst ist. Die Temperatur wird unter einsetzender Wasserabspaltung innerhalb von 2 Stunden auf 140 °C erhöht. Nach Erreichen von 140 °C werden mit Spezialbenzin (Siedebereich 80 - 120 °C) als Schleppmittel insgesamt 24 g Wasser abdestilliert. Unter Anlegen von Vakuum wird das Schleppmittel entfernt und der Ansatz so lange bei 120 °C gehalten, bis ein Brechungsindex von $n_{20/D} = 1,4560$ erreicht ist. Das Produkt weist einen Feststoffgehalt von ca. 97 Gew.-% auf.

50 Klarlack 2

228 Tle Bisphenol A (1 Mol) werden mit 260 Tlen Diethylaminopropylamin (2 Mol) und 66 Tlen Paraformaldehyd, 91 % (2 Mol) in Gegenwart von 131 Tlen Toluol als Schleppmittel bis zu Abtrennung von 42 Tlen Reaktionswasser umgesetzt. Nach Kühlen auf 30 °C werden innerhalb 45 Minuten 608 Tle (2 Mol) eines mit 2-Ethylhexanol halbblockierten Toluylendiisocyanats zugegeben. Sobald ein NCO-Wert von 0 erreicht ist, wird das Produkt in 152 Tlen Diethylenglykoldimethylether gelöst.

1400 Tle dieser Lösung werden mit einer Lösung von 190 Tlen eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A (Epoxidäquivalentgewicht ca. 190) und 250 Tlen (1 Mol) eines Glycidylesters einer gesättigten, tertiären C₉-C₁₁-

Monocarbonsäure in 389 Tlen Diethylenglykoldimethylether versetzt und bei 95 bis 100 °C bis zu einem Epoxidwert von 0 reagiert. Das Produkt wird nach Zugabe von 0,6 Tlen/100 g Festharz (berechnet als Metall) eines Zinn-Katalysators, z. B. Dibutylzinnidaurat, und von 40 Millimol Ameisensäure pro 100 g Festharz mit deionisiertem Wasser auf einen Feststoffgehalt von 15 % verdünnt.

5

3. Herstellung der Prüflacke I und II

Die 15%igen wässrigen Klarlacke (1) und (2) wurden jeweils mit 5 Gew.-% (bezogen auf Festharz) eines mit Vinyltoluol modifizierten Alkydharzes (10%ig in Ethylenglykolmonobutylether/Xylool = 1 : 1) versetzt und gründlich gemischt. (Als Alkydharz kann beispielsweise das VIALKYD® AV 462, Lieferform 60 % in Testbenzin (VIANOVA, AT) oder eine äquivalente Type verwendet werden.)

10

4. Prüfung der erfundungsgemäß verwendeten Additive (1) bis (6)

Die Prüfung der Additive erfolgte auf ihre Wirksamkeit zur Vermeidung von Oberflächenstörungen während der Filmbildung der Lacke und auf ihren Einfluß auf die Haftung von Folgeschichten, insbesonders von PVC-Materialien.

15

Die in der nachfolgenden Tabelle 2 angeführten Prüflacke ohne und mit Additiv wurden auf zinkphosphatisiertes Stahlblech kathodisch abgeschieden und 30 Minuten bei 180 °C gehärtet (Trockenfilmstärke 25 ± 5 µm). Die Filme wurden auf Krater- bzw. Dellenbildung beurteilt (0: keine Krater, 1: einzelne Krater, 2: deutliche Kraterbildung, 3: starke Kraterbildung).

20

Zur Prüfung der Haftfestigkeit von PVC-Materialien auf dem kathodisch abgeschiedenen Lack wurde die PVC-Schicht in Form eines Streifens von 2 mm Dicke und 1 cm Breite 30 Minuten nach dem Einbrennen der K-ETL-Grundierung appliziert und 7 Minuten bei 140 °C (Objekttemperatur) gehärtet. Die Prüfung der Haftung erfolgte 1 Stunde nach dem Einbrennen. Beurteilt wurden dabei die Abziehbarkeit der PVC-Beschichtung (Note 1 = nicht abziehbar, Beschichtung bricht ohne Ablösung vom Untergrund, Note 5 = leicht abziehbar, Haftung mangelhaft).

25

Als PVC-Materialien wurden ein handelsüblicher Unterbodenschutz (UBS) (Stankiewicz 2252 der Fa. Stankiewicz GmbH, Celle, BRD) sowie eine in der Automobilindustrie eingesetzte Nahtabdichtungsmasse (NA) (Dekalin 9003 der Fa. Dekalin, Deutsche Klebstoff-Werke, Hanau, BRD) verwendet.

30

Tabelle 2

Beurteilung der Kraterbildung

35

	Beispiel	Zusatz von Additiv in Gew.-%	Prüflack I		Prüflack II	
			Kennwert	Kraterbildung	Kennwert	Kraterbildung
40	ohne Additiv (Blindwert)		3		2 - 3	
		1		0 - 1		0 - 1
	(1)	3		0		0
		1		0 - 1		0
45	(2)	3		0		0
		1		0 - 1		0 - 1
	(3)	3		0		0
		1		0		0
50	(4)	3		0		0
		1		0		0
	(5)	3		0		0
		1		0 - 1		0 - 1
55	(6)	3		0		0

Die Prüfung der Zwischenschichthaftung gegenüber ÜBS und NA ergab bei Zusätzen von jeweils 3 Gew.-% Additiv (1) bis (6) bei Lackfilmen, die 30 Minuten bei 180 °C bzw. 30 Minuten bei nur 150 °C eingebrannt worden waren, in allen Fällen einen Kennwert von 1.

AT 395 604 B

Zum Vergleich ohne Zusatz der Additive, 30 Minuten bei 180 °C:

Prüflack I: UBS 3, NA 2
Prüflack II: UBS 2, NA 2

5

PATENTANSPRÜCHE

10

1. Verwendung von nichtionisch stabilisierten Acrylat-Emulsionscopolymerisaten, welche als Monomere

15

- (A) 60 bis 95 Gew.-% (Meth)acrylsäureester und/oder Diester der Malein- und/oder Fumarsäure mit Alkanolen, deren Alkylreste 1 bis 12 C-Atome aufweisen,
- (B) 5 bis 40 Gew.-% Monoester der (Meth)acrylsäure mit Diolen, deren Alkylenreste 2 bis 4 C-Atome aufweisen, und gegebenenfalls
- 20 (C) bis zu 20 Gew.-% mit (A) und (B) copolymerisierbare Vinylmonomere, vorzugsweise Styrol und/oder
- (D) bis zu 10 Gew.-% (Meth)acrylamid

20

enthalten, wobei die Summe der Prozentzahlen der Komponenten (A) bis (D) 100 ergeben muß, und welche eine Hydroxylzahl von 15 bis 170 mg KOH/g, vorzugsweise von 40 bis 100 mg KOH/g aufweisen, als Additive für wäßrige kationische Lacke, insbesonders für kathodisch abscheidbare Elektrotauchlacke, zur Verhinderung von Oberflächenstörungen und zur Verbesserung der Haftung von Folgeschichten, insbesonders von PVC-haltigen Lackmaterialien.

25

2. Verwendung von nichtionisch stabilisierten Emulsionscopolymerisaten der Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 0,2 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 3,0 Gew.-%, berechnet auf Feststoff und bezogen auf den Feststoffanteil des Bindemittels im Lack, für den im Anspruch 1 angegebenen Zweck.

35

40

45

50

55