



Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer: **AT 400 438 B**

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1721/93

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> : **C07F 7/28**

(22) Anmeldetag: 27. 8.1993

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 5.1995

(45) Ausgabetag: 27.12.1995

(56) Entgegenhaltungen:

US 3892791    US 5076847

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

FEOLA ROLAND DR.  
GRAZ, STEIERMARK (AT).  
PAAR WILLIBALD DR.  
GRAZ, STEIERMARK (AT).  
GMOER JOHANN  
GRAZ, STEIERMARK (AT).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ORGANISCHEN TITANVERBINDUNGEN UND DEREN VERWENDUNG IN KATHODISCH ABSCHIEDBAREN ELEKTROTAUHLACKEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organischen Titanverbindungen und deren Verwendung als Vernetzungskatalysatoren in kathodisch abscheidbaren Elektrotauchlacken. Die organischen Titanverbindungen werden auf die Weise erhalten, daß man Tetraalkylorthotitanate mit zur Chelatbildung befähigten Alkylenglykolen zuerst partiell und anschließend das erhaltene Zwischenprodukt mit Hydroxylverbindungen auf Basis modifizierter Mono- und/oder Diepoxidverbindungen vollständig umeuert.

Kathodisch abscheidbare Elektrotauchlacke, welche die erfindungsgemäß hergestellten organischen Titanverbindungen enthalten, ergeben nach der Aushärtung in einem Temperaturbereich von 160 bis 180°C Lackfilme mit Eigenschaften, wie sie von den Verbrauchern gefordert werden, wobei jedoch auf die zusätzliche Verwendung von Vernetzungskatalysatoren auf Basis von Schwermetallen, wie Blei oder Zinn, verzichtet werden kann.

AT 400 438 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organischen Titanverbindungen und deren Verwendung als Vernetzungskatalysatoren in kathodisch abscheidbaren Elektrottauchlacken. Die organischen Titanverbindungen werden auf die Weise erhalten, daß man Tetraalkylorthotitanate mit zur Chelatbildung befähigten Alkylenglykolen zuerst partiell und anschließend das erhaltene Zwischenprodukt mit Hydroxyl-

5 verbindungen auf Basis modifizierter Mono- und/oder Diepoxidverbindungen vollständig umestert. Die Verwendung von organischen Titanverbindungen als Vernetzungskatalysatoren in kathodisch abscheidbaren Elektrottauchlacken wird seit langem empfohlen.

So werden in der DE-OS 27 52 198 organische Titanverbindungen beschrieben, welche auch in Form von Chelaten vorliegen und überdies zumindest teilweise mit kationischen Lackbindemitteln umgesetzt sein können. Derartige Produkte sind jedoch für den praktischen Einsatz aus mehreren Gründen wenig geeignet. Einfache organische Titanverbindungen, wie Orthotitansäuretetraalkylester, lassen sich im wäßrigen Medium nur unter großen Schwierigkeiten unter Verwendung von Netzmitteln dispergieren und sind nicht hydrolyse-

10 stabil. Wasserlösliche niedermolekulare Chelatverbindungen werden bei den üblichen Verfahren der Ultrafiltration in nicht kontrollierbarer Weise aus dem Tauchlack entfernt. Die beanspruchten Reaktionsprodukte von organischen Titanverbindungen mit kationischen Lackbindemitteln sind ebenfalls nicht hydrolysestabil.

Zur Überwindung dieser Schwierigkeiten werden in der AT-PS 392647 und in der AT-PS 390451 Titanchelateverbindungen von  $\beta$ -Hydroxyalkylaminverbindungen, vorzugsweise mit einer höheren Molekularmasse, vorgeschlagen. Diese Produkte sind jedoch für Kombinationen mit kationischen Lackbindemitteln nur sehr bedingt brauchbar, da sie zum Aufbau einer ausgeprägten Strukturviskosität führen.

20 In der AT-PS 393510 werden titanhaltige Epoxidharz-Amin-Addukte als Pigmentpastenharze für kathodisch abscheidbare Lackbindemittel beschrieben. Es hat sich jedoch gezeigt, daß bei einer "Alterung", z.B. bei einem zu geringen Lackverbrauch im Tauchbecken, ebenfalls Hydrolyseprodukte entstehen, die ein Absetzen der Pigmente, Flächenstörungen bei den abgeschiedenen Filmen und eine verringerte Reaktivität der Katalysatorkomponente verursachen.

25 Entsprechend der AT-PS 390621 werden hydrolysestabilere Titanphenolate erhalten. Sie bewirken jedoch eine starke Verfärbung der eingebrannten Filme, wodurch in vielen Fällen, z.B. in hellfarbigen Grundierungen, ihre Verwendung nicht möglich ist.

Alle bisher angeführten organischen Titanverbindungen benötigen für ihre Verarbeitung außerdem erhebliche Mengen an organischen Hilfslösemitteln, die von den Verbrauchern in zunehmendem Maße abgelehnt werden.

30 Die AT-PS 396373 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von hydrolysestabilen organischen Titanverbindungen mit geringen Anteilen an organischen Hilfslösemitteln auf der Basis von mit Glycidylverbindungen modifizierten Alkylierungsprodukten von Phenolen. Jedoch wird auch durch derartige Produkte die Lagerstabilität von Pigmentpasten negativ beeinflusst. Diese zeigen ein anomales Viskositätsverhalten, d.h. bei höherem Feststoffgehalt steigt deren Viskosität rasch an ("Eindicken" der Pigmentpasten) und bei geringerem Feststoffgehalt neigen die Pigmente in verstärktem Maße zum Absetzen.

Es wurde nun gefunden, daß der Forderung nach einer Bereitstellung von schwermetallfreien, lagerstabilen, gebrauchsfertigen Pigmentpasten für das sogenannte "Zwei-Komponenten-Verfahren" entsprochen werden kann, wenn man als Vernetzungskatalysatoren in kathodisch abscheidbaren Elektrottauchlacken 40 organische Titanverbindungen verwendet, welche durch eine in zwei Stufen erfolgende Umesterung von Tetraalkylorthotitanaten mit speziell ausgewählten Hydroxylverbindungen erhalten werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft demgemäß ein Verfahren zur Herstellung von organischen Titanverbindungen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

(A) 1,0 Mol eines Tetraalkylorthotitanats mit

45 (B) 2,0 Mol eines zur Chelatbildung befähigten Alkylenglykols umestert, wobei die Reaktion bis zu 50 % des theoretischen Umsatzes der Komponente (A) unter Abspaltung der entsprechenden Menge an Alkohol geführt wird, und anschließend das so erhaltene Zwischenprodukt (AB) mit

(C) 0,5 bis 1,0 Mol einer mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindung auf Basis einer modifizierten Mono- oder Diepoxidverbindung unter Abspaltung der restlichen Menge an Alkohol voll-

50 ständig umestert.

Die Erfindung betrifft weiters die Verwendung der auf diese Weise hergestellten Titanverbindungen, insbesondere in Mischungen mit Pigmentpasten, als Vernetzungskatalysatoren in kathodisch abscheidbaren Elektrottauchlacken.

55 Kathodisch abscheidbare Elektrottauchlacke, welche die erfindungsgemäß hergestellten organischen Titanverbindungen enthalten, ergeben nach der Aushärtung in einem Temperaturbereich von 160 bis 180 °C Lackfilme mit Eigenschaften, wie sie von den Verbrauchern gefordert werden, wobei jedoch auf die zusätzliche Verwendung von Vernetzungskatalysatoren auf Basis von Schwermetallen, wie Blei oder Zinn, verzichtet werden kann.

Neben hydrophoben Molekülsegmenten, welche von den Alkylenglykolen und den Epoxidverbindungen stammen, enthalten die beanspruchten organischen Titanverbindungen noch freie und/oder chelatisierte Hydroxylgruppen, wodurch besonders die Stabilität der Mischungen der organischen Titanverbindungen mit Pigmentpasten günstig beeinflusst wird.

5 Als Komponente (A) werden handelsübliche Tetraalkylorthotitanate verwendet, wobei solche mit Isopropyl- oder Butylresten bevorzugt werden.

Als Komponente (B) werden Alkylenglykole eingesetzt, die mit dem Titan-Atom ein Chelat bilden (siehe dazu Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 23, Seite 287 ff., Verlag Chemie, 1983). In derartigen Alkylenglykolen sind die Hydroxylgruppen zueinander in einer  $\alpha,\gamma$ -Stellung, wodurch die Ausbildung einer stabilen 6-atomigen Ringstruktur ermöglicht wird. Glykole dieser Art sind 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,3-Butandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (Neopentylglykol) und 2-Ethyl-2-butyl-1,3-propandiol. Bevorzugt verwendet werden 2-Methyl-2,4-pentandiol (Hexylenglykol) und 2-Ethyl-1,3-hexandiol (Octylenglykol).

Die Komponente (C) wird anspruchsgemäß als eine mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisende Verbindung auf Basis von modifizierten Mono- und/oder Diepoxidverbindungen definiert.

Zur Herstellung von Produkten, die der Komponente (C) entsprechen, werden handelsübliche aliphatische und/oder aromatische Mono- und/oder Diepoxidverbindungen mit primären und/oder sekundären Monoaminen und/oder Diaminen und/oder primär-tertiären Diaminen und/oder Alkanolaminen umgesetzt.

Weiters können Ether von Bisphenol A-Diepoxidharzen mit Monoalkoholen, gegebenenfalls modifiziert mit Diaminen, als Komponente (C) verwendet werden.

Die Herstellung der organischen Titanverbindungen erfolgt in zwei Reaktionsstufen. 1,0 Mol der Komponente (A) wird mit 2,0 Mol der Komponente (B) partiell umgeestert, wobei die Reaktion bis zu 50 % des theoretischen Umsatzes der Komponente (A) unter Abspaltung der entsprechenden Menge an Alkohol geführt wird. Das so erhaltene Zwischenprodukt (AB) wird mit 0,5 bis 1,0 Mol der Komponente (C) unter Abspaltung der restlichen Menge an Alkohol vollständig umgeestert.

Die erfindungsgemäß hergestellten organischen Titanverbindungen enthalten protonierbare Gruppen und können in konzentrierter Form dem Lackbindemittel oder vorzugsweise einer Pigmentpaste zugesetzt werden, wobei gegebenenfalls die Protonierung zusammen mit dem Bindemittel erfolgt. Sie können aber auch in neutralisierter und mit Wasser und/oder Hilfslösemitteln verdünnter Form dem Lack zugegeben werden.

Geeignete kationische Lackbindemittel, deren Vernetzungsreaktionen durch Umesterung, Umurethanisierung oder Reaktion endständiger Doppelbindungen mit Hilfe der erfindungsgemäß hergestellten organischen Titanverbindungen katalysiert werden können, sind in großer Zahl aus der Literatur bekannt. Ein näheres Eingehen auf den Aufbau und die Chemie dieser Produkte ist daher nicht notwendig.

Die organischen Titanverbindungen sind auch in der Kälte mit den Lackbindemitteln einwandfrei verträglich. Sie verbleiben in der Harzphase des verdünnten Lacks und damit im abgeschiedenen Film.

Die kathodisch abscheidbaren Elektrotauchlacke, deren Herstellung und lacktechnische Prüfung nach dem Fachmann geläufigen Methoden erfolgt, enthalten 0,2 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 1,5 Gew.-%, Titan, bezogen auf den gesamten Feststoff der Bindemittel.

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

Die Abkürzung EEW bedeutet Epoxid-Äquivalentgewicht, d.h. die eine Epoxidgruppe enthaltende Menge (in Gramm) eines Epoxidharzes.

#### 45 1. Komponenten (C1) bis (C3)

(C1): Umsetzungsprodukt von 950 g (1 Mol) eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A (EEW ca. 475) mit 210 g (2 Mol) Diethanolamin (MG 1160).

(C2): Umsetzungsprodukt von 500 g (2 Mol) Cardura® E (Glycidylester von  $C_8$ - $C_{11}$ -Monocarbonsäuren, EEW ca. 250) mit 104 g (1 Mol) Aminoethylethanolamin (MG 640).

(C3): Umsetzungsprodukt von 760 g (2 Mol) eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A (EEW ca. 190) mit 260 g (2 Mol) 2-Ethylhexanol und 130 g (1 Mol) Diethylaminopropylamin (MG 1150).

## 2. Herstellung der organischen Titanverbindungen (TI1) bis (TI6) - Beispiele 1 bis 6

## Beispiel 1

In einem geeigneten Reaktionsgefäß werden 340 g Tetra-n-butylorthotitanat (1,0 Mol) und 236 g Hexylenglykol (2,0 Mol) auf 60 - 70 °C erwärmt und unter kräftigem Rühren 148 g n-Butanol (2 Mol) im Vakuum entfernt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf ca. 25 °C werden 580 g (0,5 Mol) der Komponente (C1) zugegeben. Der Ansatz wird unter Rühren auf 120 °C erwärmt. Weitere 148 g n-Butanol (2 Mol) werden im Vakuum entfernt.

In analoger Weise werden entsprechend den Angaben in Tabelle 1 organische Titanverbindungen hergestellt.

Tabelle 1

Beispiel	Komponente (A) (Mol)	Komponente (B) (Mol)	Komponente (C) (Mol)	Titangehalt <sup>1)</sup>
1 (TI1)	BuTi (1,0)	Hex (2,0)	C1 (0,5)	5,6 %
2 (TI2)	BuTi (1,0)	Hex (2,0)	C3 (1,0)	3,3 %
3 (TI3)	BuTi (1,0)	Hex (2,0)	C2 (1,0)	5,2 %
4 (TI4)	BuTi (1,0)	Oct (2,0)	C1 (0,5)	5,2 %
5 (TI5)	BuTi (1,0)	Oct (2,0)	C3 (0,5)	5,3 %
6 (TI6)	BuTi (1,0)	Hex (2,0)	C2 (0,75)	6,3 %

<sup>1)</sup> bezogen auf Feststoff

BuTi: Tetra-n-butylorthotitanat (MG 340)

Hex: Hexylenglykol (2-Methyl-2,4-pentandiol) (MG 118)

Oct: Octylenglykol (2-Ethyl-1,3-hexandiol) (MG 146)

## 3. Herstellung der organischen Titanverbindung (TIV) als Vergleichsbeispiel gemäß AT-PS 396373, Beispiel 1

In einem geeigneten Reaktionsgefäß werden 220 g 4-Nonylphenol (1 Mol) mit 130 g 2-Diethylaminopropylamin (1 Mol) und 100 g Toluol auf 75 °C erwärmt und anschließend unter leichtem Kühlen 33 g Paraformaldehyd, 91 % (1 Mol) zugegeben. Die Temperatur wird langsam gesteigert, bis sich eine zügige azeotrope Destillation einstellt. Nach dem Abtrennen von 21 g Reaktionswasser wird der Ansatz auf 60 °C gekühlt. Es werden 200 g eines Diepoxidharzes auf Basis von Polypropylenglykol (EEW ca. 200) zugegeben. Die Temperatur wird auf 80 °C erhöht und so lange gehalten, bis ein Epoxidwert von praktisch Null erreicht ist. Anschließend werden 186 g 2-Ethylhexylmonoglycidylether (1 Mol) zugegeben. Der Ansatz wird bei 85 bis 100 °C wiederum bis zu einem Epoxidwert von praktisch Null gehalten. Das Toluol wird im Vakuum abdestilliert. Nach Zugabe von 170 g Tetra-n-butylorthotitanat (0,5 Mol) wird der Ansatz 30 Minuten bei 90 °C gerührt, anschließend wird die Temperatur auf 120 °C gesteigert und das entstehende Butanol (74 g = 1 Mol) im Vakuum entfernt. Das resultierende Produkt hat einen Titangehalt von 3,1 % (Metall / bezogen auf den Feststoffgehalt). Es wird mit einem Gemisch von Wasser und Ameisensäure auf 70 % verdünnt (40 mMol Ameisensäure auf 100 g Festharz).

## 4. Herstellung der in den kathodisch abscheidbaren Elektrotauchlacken eingesetzten Bindemittel (BM1) und (BM2):

## 4.1. Bindemittel(BM1) gemäß EP 0158128 B1, Beispiel 6

700 g B 180\*\* werden in bekannter Weise in Gegenwart von 0,5 g Diphenylparaphenylendiamin (Inhibitor) bei 200 °C mit 100 g Maleinsäureanhydrid solange reagiert, bis dieses vollständig gebunden ist. Nach dem Kühlen auf 100 °C werden 130 g 2-Ethylhexanol zugesetzt und es wird bei 120 °C bis zum Erreichen der theoretischen Säurezahl des Halbesters verestert.

\*\* B 180 ist ein flüssiges Polybutadienöl (ca. 75 % 1,4-cis-, ca. 24 % 1,4-trans- und ca. 1 % Vinyl Doppelbindungen; Molekulargewicht ca. 1500 ± 15 %; Jodzahl ca. 450 g / 100 g).

110 g Halbester (entsprechend ca. 0,12 Mol COOH-Gruppen) werden mit 212 g eines Bisphenol A-Diepoxidharzes (EEW ca. 190) in 80%iger Lösung in Diethylenglykoldimethylether bei 120 °C bis zu einer Säurezahl von praktisch Null umgesetzt. Nach Zusatz von 108 g Diethylenglykoldimethylether, 59 g Diethylaminopropylamin (0,45 Mol) und 59 g 2-Ethylhexylamin (0,45 Mol) wird der Ansatz bei 65 bis 70 °C bis zu einem Epoxidwert von praktisch Null reagiert. Nach Erreichen dieses Wertes werden 114 g Bisphenol A (0,5 Mol) und 50 g Paraformaldehyd, 91 % (1,5 Mol) zugegeben. Die Reaktion wird bei 60 °C bis zum Erreichen eines Gehalts an freiem Formaldehyd von 0,5 bis 1 % weitergeführt. Der Feststoffgehalt beträgt 77 %.

#### 10 4.2. Bindemittel(BM2) gemäß EP 0209857 B1, Beispiel 1

Es werden in einem geeigneten Reaktionsgefäß 220 g Nonylphenol (1 Mol) mit 130 g Diethylaminopropylamin (1 Mol) und 100 g Toluol auf 75 °C erwärmt und dem Ansatz anschließend unter leichtem Kühlen 33 g Paraformaldehyd, 91 % (1 Mol) zugegeben. Die Temperatur wird langsam gesteigert, bis sich eine zügige azeotrope Destillation einstellt. Nach der Abtrennung von 21 Tlen Reaktionswasser wird das Toluol im Vakuum entfernt und das Produkt in 167 Tlen Diethylenglykoldimethylether gelöst.

Die so erhaltene Lösung wird bei 30 bis 40 °C unter Kühlung mit 304 g (1,0 Mol) eines mit 2-Ethylhexanol halbblockierten Toluylendiisocyanates versetzt. Die Temperatur von 40 °C wird 1,5 Stunden bis zu einem NCO-Wert von praktisch Null gehalten.

20 Anschließend werden 475 g eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A (EEW ca. 475) in 200 g Propylenglykolmonomethylether gelöst und nach Zusatz von 835 g des oben hergestellten Vorprodukts wird bei 95 bis 100 °C bis zu einem Epoxidwert von praktisch Null reagiert. Der Feststoffgehalt beträgt 70 %.

#### 25 5. Herstellung des in den kathodisch abscheidbaren Elektrotacklacken eingesetzten Pigmentpastenharzes (PP1)

##### 5.1. Pigmentpastenharz (PH1) gemäß EP 0158128 B1 auf Basis eines oxazolidinmodifizierten Epoxidharzes gemäß EP 0076955 B1

30 500 g eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A (EEW ca. 500) werden in 214 g Propylenglykolmonomethylether gelöst und bei 110 °C mit 83 g 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 reagiert. Dann werden 120 g eines NH-funktionellen Oxazolidins aus Aminoethylethanolamin, 2-Ethylhexylacrylat und Formaldehyd, sowie 26 g Diethylaminopropylamin zugegeben. Der Ansatz wird bei 80 °C bis zu einem Epoxidwert von praktisch Null reagiert und mit 200 g Propylenglykolmonomethylether auf einen Feststoffgehalt von 64 % verdünnt.

#### 40 6. Prüfung der organischen Titanverbindungen (TI1) bis (TI6) im Vergleich zu (TIV) als Vernetzungskatalysatoren in kathodisch abscheidbaren Elektrotacklacken

##### 6.1. Herstellung der Lacke 1 bis 8

1562 Pigmentpastenharz (PH1), 64%ig

40 Farbruß

45 4960 Titandioxid

92 Ameisensäure 5 n

3346 deionisiertes Wasser

10000 Pigmentpaste, 60%ig

Anschließend werden die der Tabelle 2 entsprechenden Mengen der Titanverbindungen TI1 bis TI6 sowie TIV in die Pigmentpaste eingerührt.

50 Aus 90 Tlen des kationischen Bindemittels (BM1) oder (BM2) und 60 Tlen der Pigmentpaste (jeweils auf den Feststoff bezogen und ohne Berücksichtigung der zugesetzten Menge der Titanverbindung) werden unter praxisgerechten Bedingungen Lacke mit einem Pigment/Bindemittel Verhältnis von 0,5 : 1 hergestellt.

Tabelle 2

(die angegebenen Mengen beziehen sich jeweils auf den Feststoffgehalt)				
Lack	Bindemittelkombination 90/10	Titanverbindung Tle pro 100 BM		% Titan <sup>1)</sup>
1	BM1 / PH1	TI2	15	0,43
2	BM2 / PH1	TI1	20	0,93
3	BM2 / PH1	TI3	30	1,20
4	BM1 / PH1	TI4	12	0,56
5	BM1 / PH1	TI5	18	0,81
6	BM2 / PH1	TI6	5	0,30
7	BM1 / PH1	TIV	20	0,52
8	BM2 / PH1	TIV	15	0,40

<sup>1)</sup> Titangehalt, bezogen auf den gesamten Feststoff der Lackbindemittel

## 6.2. Prüfung der Lagerfähigkeit von Pigmentpasten

Pigmentpasten mit einer für den praktischen Einsatz günstigen Viskosität von 5000 - 8000 m.Pas<sup>\*)</sup>, welche die organischen Titanverbindungen TI1 bis TI6 enthalten, weisen nach einer Lagerzeit von 4 Wochen bei Raumtemperatur keine merkbaren Veränderungen auf.

Die beiden Pigmentpasten mit der Titanverbindung TIV zeigen im gleichen Viskositätsbereich nach einer Lagerzeit von einer Woche eine starke Thixotropie ("Eindicken"). Werden die Pigmentpasten mit Wasser auf eine Viskosität von ca. 2000 - 4000 m.Pas<sup>\*)</sup> verdünnt, so führt dies bereits nach einer Lagerzeit von 5 Tagen zum teilweisen "Entmischen" bzw. Absetzen der Pigmente.

## 6.3. Beurteilung der abgeschiedenen und anschließend eingebrannten Lackfilme

Die gemäß 6.1. hergestellten Ansätze werden mit deionisiertem Wasser auf einen Feststoffgehalt von 18 % eingestellt.

Nach einer Homogenisierungszeit von 24 Stunden werden die Lacke auf gereinigte, nicht phosphatierte Stahlbleche kathodisch abgeschieden. Die Abscheidungsbedingungen werden so gewählt, daß die Filme eine Trockenfilmstärke von  $22 \pm 2 \mu\text{m}$  aufweisen. Die Härtung erfolgt durch Einbrennen im Umluftofen (20 min/180 °C).

Alle Lackierungen zeigen ausgezeichnete mechanische Eigenschaften (Schlagtest gemäß ASTM-D-2794-90: mind. 80 i.p.; kein Abplatzen beim Dornbiegeversuch gemäß ASTM D-522-88) sowie ausgezeichnete Korrosionsfestigkeit (Salzsprühtest gemäß ASTM B 117-90 nach 360 Stunden Prüfdauer: max. 2 mm)

## Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von organischen Titanverbindungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man
  - 1,0 Mol eines Tetraalkylorthotitanats mit
  - 2,0 Mol eines zur Chelatbildung befähigten Alkylenglykols umestert, wobei die Reaktion bis zu 50 % des theoretischen Umsatzes der Komponente (A) unter Abspaltung der entsprechenden Menge an Alkohol geführt wird, und anschließend das so erhaltene Zwischenprodukt (AB) mit
  - 0,5 bis 1,0 Mol einer mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindung auf Basis einer modifizierten Mono- oder Diepoxidverbindung unter Abspaltung der restlichen Menge an Alkohol vollständig umestert.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Komponente (B) 2-Methyl-2,4-pentandiol oder 2-Ethyl-1,3-hexandiol einsetzt.
- Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Komponente (C) Reaktionsprodukte von aliphatischen und/ oder aromatischen Mono- und/oder Diepoxidverbindungen

<sup>\*)</sup> Messung gemäß ASTM D 2196/86 (Rotationsviskosimeter nach Brookfield, 10 U/min, Spindel 3, 23 °C)

mit primären und/oder sekundären Monoaminen und/oder Diaminen und/oder primär-tertiären Diaminen und/oder Alkanolaminen einsetzt.

- 5 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Komponente (C) Ether von Bisphenol A-Diepoxidharzen mit Monoalkoholen, gegebenenfalls modifiziert mit Diaminen, einsetzt.
- 10 5. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 3 hergestellten organischen Titanverbindungen, gegebenenfalls in neutralisierter und/oder verdünnter Form, insbesondere in Mischungen mit Pigmentpasten, als Vernetzungskatalysatoren in kathodisch abscheidbaren Elektrotauchlacken, mit der Maßgabe, daß deren Gehalt an Titan, bezogen auf den gesamten Feststoff der Lackbindemittel 0,2 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 1,5 Gew.-%, beträgt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55