



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 410 671 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: A 933/2001
(22) Anmeldetag: 15.06.2001
(42) Beginn der Patentdauer: 15.11.2002
(45) Ausgabetag: 25.06.2003

(51) Int. Cl.⁷: **C09D 163/00**

(73) Patentinhaber:
SOLUTIA AUSTRIA GMBH
A-8402 WERNDORF, STEIERMARK (AT).
(72) Erfinder:
PAAR WILLIBALD DR.
GRAZ, STEIERMARK (AT).
FRIEDL MAXIMILIAN
GRATKORN, STEIERMARK (AT).
GOGG MANFRED
LIEBOCH, STEIERMARK (AT).
SCHNEEBERGER HEIKE
LEIBNITZ, STEIERMARK (AT).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WÄSSRIGEN BINDEMITTELN

AT 410 671 B

(57) Wäßrige Bindemittel enthaltend Umsetzungsprodukte A'ABCD mit einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von mindestens 5000 g/mol aus Epoxidharzen, Fettsäuren, Isocyanaten und Aminen werden erhalten durch Reaktion von Epoxidverbindungen A' mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und Reaktionsprodukten ABC von Epoxidverbindungen A, Fettsäuren B, Isocyanaten D und Aminen C und sind geeignet zur Formulierung von wäßrigen Korrosionsschutzsystemen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Bindemitteln.

Lufttrocknende Harze oder Bindemittel sind vor allem auf dem Gebiet der Alkydharze bekannt; wasserverdünnbare Alkydharze werden durch Vermischen von (nichtmodifizierten) Alkydharzen mit Emulgatoren oder durch Einbau von einer ausreichenden Anzahl von nach der Kondensationsreaktion verbleibenden Säuregruppen und deren zumindest teilweiser Neutralisation oder die Cokondensation mit hydrophilen Polyoxyalkylen-Polyolen wie Polyäthylenglycol gewonnen.

Beispielsweise sind hydroxyfunktionelle Emulgatoren für Alkydharze auf Basis von Polyurethan-Polyharnstoffen aus der EP-A 0 741 156 bekannt. Andere fremdemulgierte wäßrige Alkydharz-Zusammensetzungen sind in der EP-A 0 593 487 beschrieben. Alkydharze mit chemisch eingebautem Emulgator (selbstemulgierend) sind aus der EP-A 0 312 733 bekannt.

Die Wasserverträglichkeit wird in allen Fällen erreicht durch Verwendung von nichtionischen oder anionischen Emulgatoren, in chemisch eingebauter oder zugesetzter Form.

Es ist auch bekannt, Polyurethanharze durch Einbau von ungesättigten Fettsäuren (EP-A 0 444 454) so zu modifizieren, daß damit hergestellte Lacke lufttrocknend sind.

Epoxidgruppen-haltige Harze, die durch Modifikation mit Fettsäuren zu lufttrocknenden Bindemitteln führen, werden beschrieben in den EP-A 0 355 761 (Ester von Fettsäuren mit Epoxidharzen), 0 316 732, 0 370 299, (Acrylatharze mit Epoxidgruppen) und 0 267 562 (mit olefinisch ungesättigten Monomeren in wäßrigem Medium gepfropfte Alkyd-, Urethan- oder Epoxid-Ester-Harze).

Wäßrige Zubereitungen von neutralisierten Reaktionsprodukten aus Epoxidharz-Amin-Addukten und Fettsäuren sind aus der EP-A 0 070 704 bekannt. Hier werden aus Aminen und Epoxidharzen auf Basis von mehrwertigen Phenolen Addukte mit einer molaren Masse von 1000 bis 3000 g/mol hergestellt, die anschließend mit ungesättigten Fettsäuren zu einem Produkt umgesetzt werden, in dem der Massenanteil dieser Fettsäuren 25 bis 50% beträgt. Die Menge der Fettsäuren ist dabei so zu wählen, daß alle aktiven Amin-Wasserstoffatome verbraucht werden.

Aus der AT-B 390 261 sind Emulsionen von Epoxidharzestern bekannt, die als Bindemittel für lufttrocknende Lacke eingesetzt werden können. Die Harze werden durch Umsetzung von teilweise mit Fettsäuren veresterten Epoxidharzen und Copolymerisaten von ungesättigten Fettsäuren und (Meth)Acrylsäure sowie weiteren copolymerisierbaren Monomeren hergestellt und zur Erzielung der Wasserverdünnbarkeit mit Alkalien zumindest teilweise neutralisiert. Diesen Harzen können auch aminofunktionelle Epoxidharzester zugemischt werden.

Im Falle von relativ niedermolekularen Harzen als Bindemittel ist eine Härtung (Vernetzung) durch eine chemische Reaktion erforderlich, damit ein ausreichend beständiger Lackfilm gebildet werden kann. Bei genügend hochmolekularen Harzen kann auf eine derartige chemische Vernetzung verzichtet werden, wenn durch die physikalische Wechselwirkung zwischen den einzelnen Bindemittel-Molekülen ein ausreichender Zusammenhalt gewährleistet ist, der zur Bildung eines beständigen Lackfilms ausreicht.

Es wurde nun gefunden, daß Umsetzungsprodukte von Epoxidharzen und Urethangruppen-haltigen fettsäuremodifizierten Epoxid-Amin-Addukten sich als Bindemittel für wäßrige lufttrocknende Lacke einsetzen lassen, die ausgezeichneten Korrosionsschutz auf metallischen Substraten bewirken.

Als "wäßrige" Bindemittel werden wasserlösliche Bindemittel und solche Bindemittel bezeichnet, die in Wasser stabile Dispersionen bilden.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Bindemitteln enthaltend Umsetzungsprodukte **A'ABCD** aus Epoxidharzen **A'** mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und Reaktionsprodukten **ABCD** von Epoxidharzen **A**, Fettsäuren **B**, Aminen **C** und zwei- oder mehrfunktionellen Isocyanaten **D**, wobei die zahlenmittlere molare Masse M_n der Umsetzungsprodukte **A'ABCD** mindestens 5000 g/mol beträgt.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Bindemittel sind physikalisch trocknend; bei Verwendung von ungesättigten Fettsäuren **B** in ausreichender Menge können die Bindemittel bzw. die daraus hergestellten Lacke auch an der Luft (oxydativ) trocknen.

Insbesondere beträgt die aus der Stöchiometrie berechnete (zahlenmittlere) molare Masse M_n dieser Umsetzungsprodukte **A'ABCD** vorzugsweise mindestens 10 000 g/mol, bevorzugt mindestens 15 000 g/mol, und besonders bevorzugt mindestens 20 000 g/mol, und ihre (gemessene) Säurezahl nicht mehr als 5 mg/g. Nach zumindest teilweiser Neutralisation der Aminogruppen sind die Umsetzungsprodukte in Wasser dispergierbar und bilden stabile Dispersionen, die auch nach

4-wöchiger Lagerung bei Raumtemperatur (20°C) keinen Bodensatz bilden.

Die Epoxidharze **A** und **A'** werden unabhängig voneinander aus Di- oder Polyepoxidverbindungen ausgewählt, die in bekannter Weise durch Reaktion von Epichlorhydrin mit aromatischen oder (cyclo)aliphatischen Verbindungen mit zwei oder mehr Hydroxylgruppen pro Molekül erhältlich sind (Taffy-Prozeß), oder durch Umsetzung von Diepoxiden oder Polyepoxiden mit den genannten aromatischen oder (cyclo)aliphatischen Verbindungen mit zwei oder mehr Hydroxylgruppen pro Molekül (Advanced-Reaktion) gewonnen werden können. Bevorzugt werden Epoxidharze auf Basis von aromatischen Dihydroxyverbindungen, wie Bisphenol A, Bisphenol F, Dihydroxydiphenylsulfon, Hydrochinon, Resorcin, 1,4-Bis[2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl]benzol, oder aliphatischen Dihydroxyverbindungen wie Hexandiol-1,6, Butandiol-1,4, Cyclohexandimethanol, oder oligo- und poly-Propylenglykol. Der spezifische Epoxidgruppengehalt der Epoxidharze beträgt unabhängig voneinander für die Epoxidharze **A** und **A'** jeweils bevorzugt 0,4 bis 7 mol/kg, insbesondere 0,6 bis 6 mol/kg. In einer bevorzugten Ausführungsform werden für **A** und **A'** jeweils Diepoxidverbindungen eingesetzt, wobei die spezifischen Epoxidgruppengehalte bei **A** 0,5 bis 4 mol/kg, und bei **A'** 2 bis 5,9 mol/kg betragen.

Besonders bevorzugt werden Epoxidharze auf Basis von Bisphenol A und Bisphenol F sowie deren Mischungen.

Die Fettsäuren **B** weisen bevorzugt (im Falle der aus diesen Addukten hergestellten oxydativ trocknenden Bindemitteln) mindestens eine olefinische Doppelbindung auf, und haben 6 bis 30, bevorzugt 8 bis 26, und insbesondere 16 bis 22 Kohlenstoffatome. Bevorzugt sind Palmoleinsäure, Ölsäure und Erucasäure; Linolsäure, Linolensäure und Elaostearinsäure, Arachidonsäure und Clupanodonsäure sowie die aus den natürlich vorkommenden Ölen als Gemische erhältlichen Fettsäuren wie Leinölfettsäure, Sojaölfettsäure, Conjuvandol-Fettsäure, Tallölfettsäure, Baumwollsaatölfettsäure, Rapsölfettsäure, und die aus dehydratisierten Ricinusöl gewonnenen Fettsäuregemische. Im Falle von physikalisch trocknenden, entsprechend hochmolekularen Bindemitteln können ausschließlich gesättigte Fettsäuren oder Mischungen gesättigter und ungesättigter Fettsäuren verwendet werden.

Die Amine **C** sind bevorzugt aliphatische, lineare, cyclische oder verzweigte Amine, die mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe enthalten. Sie weisen bevorzugt 2 bis 12 Kohlenstoffatome auf und können auch tertiäre Aminogruppen und/oder Hydroxylgruppen als funktionelle Gruppen enthalten. Besonders geeignet sind primäre Monoamine mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen wie Hexylamin, Cyclohexylamin, 2-Äthylhexylamin und Stearylamin, primäre Diamine wie Äthylen-diamin, 1,4-Diaminobutan und 1,6-Diaminohexan sowie die isomeren 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-diaminohexane, primär-tertiäre Diamine wie Dimethylaminopropylamin, Diäthylaminopropylamin, diprimär-sekundäre Amine wie Diäthylentriamin, 1,9-Diamino-5-azanonan, 1,13-Diamino-7-azatridecan, Triäthylentetramin und Tetraäthylenpentamin sowie die als @Polymine im Handel erhältlichen Gemische oligomerer Diaminopolyäthylenimine, ferner sekundäre Amine und Diamine wie Piperidin, Piperazin, Di-n-butylamin, Morpholin, und hydroxyfunktionelle Amine wie Äthanolamin, Diäthanolamin und Diisopropanolamin. Es können auch Gemische der genannten Amine eingesetzt werden. Es ist besonders bevorzugt, solche Gemische zu verwenden, in welchen mindestens ein Amin **C1** mit mindestens einer primären und mindestens einer tertiären Aminogruppe und mindestens ein Amin **C2** mit mindestens einer sekundären Aminogruppe und mindestens einer Hydroxylgruppe enthalten ist.

Die multifunktionellen Isocyanate **D** können aromatische oder aliphatische lineare, verzweigte oder cyclische Isocyanate mit insbesondere 4 bis 20 Kohlenstoffatomen sein, bevorzugt sind Diisocyanate wie 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat, 1,4-Naphthylendiisocyanat, m-Xylylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, 1,6-Diisocyanatohexan, die isomeren 2,2,4- und 2,4,4-Trime-thyl-1,6-diisocyanatohexane, Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methan, Isophorondiisocyanat und die von diesen abgeleiteten Isocyanurate, Uretidione, Allophanate und Biurete. Ebenfalls geeignet sind Umsetzungsprodukte der genannten Diisocyanate mit Di- oder Polyolen.

Die Zwischenprodukte **ABCD** werden durch sequentielle Reaktion hergestellt, wobei in der ersten Stufe zunächst die Epoxidverbindungen **A** mit den Fettsäuren **B** zu dem Zwischenprodukt **AB** reagiert werden. Dabei werden die Verbindungen **A** und **B** insbesondere in solchen Mengen eingesetzt, daß sich die Stoffmengen an Epoxidgruppen $n(\text{EP})$ in **A** und die der Carboxylgruppen $n(\text{COOH})$ in **B** wie 2,2 : 1 bis 1,8 : 1 mol/mol verhalten. Bevorzugt beträgt dies Verhältnis 2,1 : 1 bis

1,9 : 1 mol/mol, besonders bevorzugt 2,05 : 1 mol/mol bis 1,95 : 1 mol/mol.

Durch Ringöffnung der Epoxidgruppen entstehen dabei Addukte mit (vornehmlich) sekundären Hydroxylgruppen, die in der zweiten Stufe mit den mehrfunktionellen Isocyanaten **D** unter Molekülvergrößerung zu Urethanen **ABD** reagieren. Die Stoffmengen der Epoxid-Fettsäureaddukte **AB** und der Isocyanate **D** sind erfindungsgemäß insbesondere so gewählt, daß die Anzahl der Hydroxylgruppen $i(\text{OH})$ in **AB** das 1,5 bis 2,5-fache der Anzahl der Isocyanatgruppen $i(\text{NCO})$ in **D** beträgt. Bevorzugt beträgt das Verhältnis $i(\text{OH}) : i(\text{NCO})$ 1,7 bis 2,3, und besonders bevorzugt 1,8 bis 2,2.

Die Urethane **ABD** weisen neben den unverbrauchten Hydroxylgruppen noch reaktive Epoxidgruppen auf, die dann in der dritten Stufe mit dem Amin **C** oder einem Gemisch von Aminen **C** unter Bildung von Epoxid-Aminaddukten **ABCD** abermals unter Molekülvergrößerung reagieren. Die Mengen der Reaktanden werden hier insbesondere so gewählt, daß die Anzahl der Aminwasserstoffatome $i(\text{NH})$ in **C** sich zur Anzahl der verbliebenen Epoxidgruppen $i(\text{EP})$ in dem Addukt **ABD** sich verhält wie 1,3 : 1 bis 1,02 : 1, bevorzugt 1,2 : 1 bis 1,05 : 1, und besonders bevorzugt 1,15 : 1 bis 1,08 : 1. Die Reaktion ist hier in der Weise durchzuführen, daß sämtliche Epoxidgruppen unter Adduktbildung verbraucht werden. Werden in bevorzugter Weise Gemische der Amine **C1** und **C2** eingesetzt, so beträgt das Verhältnis der Anzahl an Aminwasserstoffatomen aus primären Aminogruppen $i(\text{NH}_p)$ zur Anzahl der Aminwasserstoffatome aus sekundären Aminogruppen $i(\text{NH}_s)$ 1 : 1 bis 1 : 1,5, bevorzugt 1 : 1,13 bis 1 : 1,4, und besonders bevorzugt 1 : 1,15 bis 1 : 1,3.

Das Addukt **ABCD** wird schließlich in der vierten Stufe mit einem Epoxidharz **A'** oder einem Gemisch derartiger Epoxidharze zu dem erfindungsgemäßen Bindemittel **A'ABCD** umgesetzt. Auch hier ist die Reaktion solange zu führen, bis sämtliche Epoxidgruppen verbraucht sind.

Eine Variante der vorliegenden Erfindung besteht darin, beim Einsatz von Aminen **C**, die mehr als zwei Aminwasserstoffatome aufweisen, einen Teil dieser Aminwasserstoffatome durch Reaktion mit einem Monoepoxid **A''** zu verbrauchen. So wird aus einer primären Aminogruppe mit zwei aktiven Aminwasserstoffatomen eine sekundäre β -Hydroxyamin-Gruppe, oder aus einer sekundären Aminogruppe eine tertiäre β -Hydroxyamingruppe. Als Monoepoxid **A''** eignen sich beliebige aliphatische oder aromatische Monoepoxide oder deren Gemische, insbesondere Glycidyläther von einwertigen Alkoholen oder Phenolen wie Butylglycidyläther, 2-Äthylhexylglycidyläther, Phenylglycidyläther, sowie Glycidylester einwertiger Säuren, bevorzugt aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren wie Benzoesäureglycidylester, Glycidylacetat, Glycidylstearat sowie die Glycidylester von bevorzugt in α -Stellung verzweigten aliphatischen Carbonsäuren wie Glycidyl-2-äthylhexanoat, Glycidyl-2,2-dimethylpropionat, Glycidyl-2,2-dimethyloctanoat, Glycidyl-2-methylnonanoat, insbesondere technische Gemische solcher verzweigten aliphatischen Ester, die als @Cardura E5 (Glycidylester einer Mischung von in α -Stellung verzweigten Pentansäuren) bzw. E10 (Glycidylester einer Mischung von in α -Stellung verzweigten Decansäuren) oder @Glydexx im Handel erhältlich sind.

Gemäß dieser Variante werden die Amine **C** ganz oder teilweise vor der Umsetzung mit **A** oder mit **AB** durch die Reaktion mit den Monoepoxiden **A''** in ihrer Funktionalität verringert. Diese modifizierten Amine **C'** werden anschließend alleine oder in Mischung mit den nichtmodifizierten Aminen **C** in der weiteren Reaktion mit **ABD** eingesetzt.

Es ist im Rahmen der Erfindung auch möglich, die Epoxidharze **A** vor, während oder nach der Umsetzung mit den Fettsäuren **B** und/oder die Addukte **ABD** vor, während oder nach der Reaktion mit den Aminen **C** mit weiteren Verbindungen **E** umzusetzen, die über mindestens ein gegenüber Epoxidgruppen reaktives Wasserstoffatom in einer Hydroxylgruppe oder Säuregruppe verfügen, also Alkoholen, Phenolen und Säuren, insbesondere Verbindungen mit aktivierten Hydroxylgruppen und Säuregruppen, die bevorzugt ausgewählt sind aus aliphatischen Di- und Polyolen wie Glykol, Propandiol, Neopentylglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Ditrimehtylolpropan und Dipentaerythrit, (substituierten) Phenolen wie Phenol selbst, den isomeren Kresolen und Xylenolen sowie mehrwertigen und/oder mehrkernigen Phenolen wie Resorcin, Dihydroxydiphenyl, Dihydroxydiphenylsulfon, Bisphenol A, α - und β -Naphthol und 2,3- sowie 2,6-Dihydroxynaphthalin, ein- und mehrbasigen Carbonsäuren wie gesättigten aliphatischen linearen oder verzweigten Carbonsäuren mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen wie iso-Octansäure, Stearinsäure, den dimeren Fettsäuren, aromatischen Carbonsäuren wie Benzoesäure, Iso- und Terephthalsäure, Sulfonsäuren wie Benzolsulfonsäure und Sulfoisophthalsäure, Phosphorsäure, Alkyl- und Arylphosphonsäuren wie Methan- und Benzolphosphonsäure.

Werden die Verbindungen **E** in der beschriebenen Weise eingesetzt, so ist deren Stoffmenge je 1 mol der Epoxidverbindung (**A** bzw. **A'**) bzw. je 1 mol des Adduktes **ABD** 0,02 bis 0,3 mol, bevorzugt 0,05 bis 0,25 mol, und besonders bevorzugt 0,1 bis 0,2 mol.

Werden Monoepoxid-Verbindungen **A''** zur Modifizierung der Amine **C** eingesetzt, so ist deren Stoffmenge so zu wählen, daß die derart modifizierten Amine **C'** im Mittel noch über mindestens ein reaktives Aminwasserstoffatom je Molekül verfügen.

Werden die Epoxidverbindungen **A** bzw. **A'** oder die Amine **C** ganz oder teilweise durch diese modifizierten Verbindungen gemäß den beiden vorangehenden Abschnitten ersetzt, so ist anstelle von **A**, **A'** und **C** jeweils das Gemisch bzw. die modifizierte Verbindung einzusetzen.

Die Herstellung der Umsetzungsprodukte **A'ABCD** erfolgt durch die oben beschriebene Umsetzung der Komponenten **A**, **A'**, **B**, **D** und **C** sowie gegebenenfalls **E** und/oder **A''** vorzugsweise in einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittel oder in Substanz bei einer Temperatur von 70 bis 150 °C, wobei die Konzentration (Massenanteil) der einzelnen Komponenten bzw. der Zwischen- und Endprodukte in der Lösung 30 bis 85 %, bevorzugt 50 bis 80 %, beträgt. Als Lösungsmittel werden bevorzugt Ätheralkohole (Alkoxyalkanole mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen) wie Methoxypropanol, Isopropylglykol, Butylglykol und 3-Methoxybutanol-1 eingesetzt. Die Lösung des Addukts **A'ABCD** wird nach Beenden der Reaktion (vollständiger Verbrauch der Epoxidgruppen) durch Zugabe von organischen oder anorganischen Säuren neutralisiert, bis zu einem Neutralisationsgrad (prozentualer Anteil an in die Salzform überführten tertiären Aminogruppen, bezogen auf deren Gesamtmenge) von 20 bis 100 %, bevorzugt 30 bis 90 %, und insbesondere 50 bis 85 %, und die (teilweise) neutralisierte Lösung des Addukts wird mit Wasser auf einen Festkörper-Massenanteil von 20 bis 60%, bevorzugt 25 bis 55 %, und besonders bevorzugt 30 bis 50 %, verdünnt. Dabei kann die organische Lösung in (bevorzugt vorgewärmtes) Wasser eingerührt werden, oder Wasser kann in die organische Lösung eingerührt werden. Es ist auch bevorzugt möglich, einen Teil der zur Neutralisation verwendeten Säure, bevorzugt 20 bis 80 %, in das zur Verdünnung verwendete Wasser zu geben. Die zur Neutralisation verwendeten Säuren sind bevorzugt ausgewählt aus Borsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, (Zitronensäure und Weinsäure.

Die Umsetzungsprodukte **A'ABCD** sind geeignet als Bindemittel zur Herstellung von wäßrigen Beschichtungsmitteln, die ohne weiteres physikalisch oder an der Luft durch Oxidation trocknen. Die Beschichtungen schützen das Substrat insbesondere vor korrosiven Einwirkungen durch Säuren, Alkalien, Salzlösungen und Wasser. Daher eignen sich die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte insbesondere zur Formulierung von Korrosionsschutz-Grundierungen zur Anwendung auf Blechen oder anderen Oberflächen von unedlen Metallen (die in der Spannungsreihe vor Wasserstoff stehen), also insbesondere für Bleche aus Eisen, verzinktem Eisen, Stahl, Aluminium und Aluminiumlegierungen. Solche Beschichtungsmittel enthalten auch die üblichen Zusätze wie Entschäumer, Verlaufshilfsmittel, Pigmente, Dispergiermittel, Antiabsetzmittel und Verdicker.

Beispiele

Beispiel 1 Bindemittel

- Stufe 1: 760 g eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A mit einem spezifischen Epoxidgruppengehalt von 5,3 mol/kg ("Epoxidäquivalentgewicht" EEW = 190 g/mol) wurden mit 560 g Tallölfettsäure (2 mol) bei 140 °C bis zum vollständigen Verbrauch der Säuregruppen umgesetzt.
- Stufe 2: Nach Abkühlen auf 70 °C wurden 87 g (0,5 mol) Toluylendiisocyanat zugegeben und danach bei 100 °C bis zum vollständigen Verbrauch der Isocyanatgruppen reagiert.
- Stufe 3: Nach Verdünnen der Reaktionsmasse mit 250 g Methoxypropanol wurden 51 g Dimethylaminopropylamin (0,5 mol) und 156 g (1,2 mol) Diäthanolamin zugefügt und bei 110 °C bis zum vollständigen Verbrauch der Epoxidgruppen reagiert.
- Stufe 4: Zu der Reaktionsmischung wurden 380 g Bisphenol A-Diglycidyläther zugegeben und bei 110 °C gehalten; bis keine Epoxidgruppen mehr nachzuweisen waren.
- Anschließend wurden 50 mmol Essigsäure auf 100 g des Festharzes zugegeben, und dann wurde mit voll entsalztem Wasser verdünnt auf einen Festkörper-Massenanteil (Massenanteil an

nichtflüchtigen Stoffen) von 33 %.

Beispiel 2 Korrosionsschutz-Primer

Mit diesem Bindemittel wurde ein Primer formuliert, wobei in einem Gemisch von 88 g voll entsalztem Wasser, 22 g eines handelsüblichen Dispergiermittels (®Additol VXW 6208, Solutia Austria GmbH) und 3 g eines handelsüblichen Entschäumers (®Surfynol SE-F, E. I. DuPont de Nemours) unter Zusatz von 6 g eines Thixotropiermittels (®Luwothix HT, Lehmann & Voss) und 3 g eines Acrylatverdickers (®Acrysol RM 8/12 WA, Rohm & Haas) eine Aufschlammung hergestellt wurde von 62 g eines Eisenoxidpigments (®Bayferrox, Bayer AG), 106 g eines modifizierten Zinkphosphats (®Heucophos ZPO, Heubach), 55 g eines Kaolins (®ASP 600, Engelhardt) und 55 g eines Talkums (®Talkum AT1, Norwegian Talc). Zu dieser Aufschlammung wurden 480 g der obigen Bindemittellösung in Wasser, und 3 g eines Kobaltoctoat-Sikkativs (als 3 % ige Lösung in Wasser) sowie weitere 117 g Wasser gegeben. Der erhaltene wäßrige Primer hatte eine Auslaufzeit (4 mm-Becher; DIN-EN-ISO 2431 bzw. DIN 53 211) von ca. 30 s.

Vergleichsbeispiele (Beispiel 3 und 4)

Als Vergleich wurden ein Primer 3 (Beispiel 3) auf Basis einer wäßrigen Emulsion eines oxydativ trocknenden Epoxidharzesters (®Duroxyn VEF 4380, Solutia Austria GmbH) und ein konventioneller lösungsmittelhaltiger Primer 4 (Beispiel 4) auf Basis eines Harzsäure-modifizierten mittelöligen Alkydharzes (®Vialkyd AM 404, Solutia Austria GmbH) herangezogen. Deren Formulierungen sind der nachstehenden Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Grundierungen (Primer)

Bestandteile	Hersteller	Funktion	Primer 2 (erfindungs- gemäß)	Primer 3 (Epoxidharzester)	Primer 4 (konventioneller Alkydharz-Primer)
		Bindemittel	aus Beispiel 1 480 g	®Duroxyn VEF 4380 583 g	®Vialkyd AM 404 350 g
Wasser		Verdünnung	88 g		
AMP 90	Angus	Neutralisations- mittel		2 g	
®Additol VXW 208	Solutia Austria GmbH	Dispergiermittel	22 g	6 g	10 g
®Surfynol SE-F	E. I. DuPont de Nemours	Entschäumer	3 g	3 g	
®Bayferrox 140	Bayer AG	Eisenoxid- pigment	62 g	88 g	99 g
®Heucophos ZPO	Heubach	Zinkphosphat	106 g	100 g	101 g
®ASP 600	Engelhardt	Kaolin	55 g	60 g	60 g
®Talcum AT1	Norwegian Talc	Talkum	55 g	60 g	60 g
®Luwothix HT	Lehmann & Voss	Antiabsetzmittel	6 g	6 g	10 g
®Acrysol RM 8/12 WA	Rohm & Haas	Verdicker	3 g	10 g	
®Additol XL 280	Solutia Austria GmbH	Antiabsetzmittel			19 g
Co-Octoat 3 %ige wäßr. Lsg.		Sikkativ	3 g	6 g	
Wasser		Verdünnung	117 g	76 g	
Xylol		Verdünnung			278 g
Lack			1000 g	1000 g	1000 g

Diese Primer (Grundierungen) wurden auf Industrie-Eisenbleche (unbehandelt) mit einer Trockenfilmstärke von ca. 30 µm appliziert durch Aufspritzen (Spritzviskosität gemessen als Auslaufzeit aus einem 4 mm-Becher gemäß DIN EN ISO 2431: ca. 30 s). Nach einer Trocknungszeit von 10 Tagen bei Raumtemperatur wurde ein Korrosionstest gemäß DIN 50021 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt:

Tabelle 2: Ergebnisse des Korrosionstests

Korrosionsschutz nach Belastung von	Primer 2	Primer 3 (Vergleich)	Primer 4 (Vergleich)
72 h	+	+	+
144 h	+	0	+
240 h	+	-	+
480 h	+		-

Dabei wurde normgemäß bewertet als "sehr gut": +; als "ausreichend": 0; und als "mangelhaft": -.

Im Vergleich mit bekannten wäßrigen Primern auf Basis von oxydativ trocknenden Epoxidharzestern und bekannten konventionellen (Lösungsmittel-haltigen) Primern auf Alkydharzbasis ergibt sich eine erheblich günstigere Korrosionsschutzwirkung.

PATENTANSPRÜCHE:

- Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Bindemitteln, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch mehrstufige Reaktion aus Epoxidverbindungen **A'** mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und Reaktionsprodukten **ABCD** von Epoxidverbindungen **A**, Fettsäuren **B**, Isocyanaten **D** und Aminen **C** erhalten werden, wobei in der ersten Stufe ein Epoxidharz-Fettsäureaddukt **AB** aus den Epoxidverbindungen **A** mit Fettsäuren **B** gebildet wird, dies in der zweiten Stufe mit den Isocyanaten **D** umgesetzt wird, das Addukt **ABD** in der dritten Stufe mit Aminen **C** unter Verbrauch der restlichen Epoxidgruppen reagiert wird, wobei sich Umsetzungsprodukte A'ABCD mit einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von mindestens 5000 g/mol ergeben.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidverbindungen **A'** und die Epoxidverbindungen **A** unabhängig voneinander Di- oder Polyepoxidverbindungen mit einem spezifischen Epoxidgruppengehalt von 0,4 bis 7 mol/kg sind.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidverbindungen **A** einen spezifischen Epoxidgruppengehalt von 1,5 bis 6 mol/kg aufweisen.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidverbindungen **A'** einen spezifischen Epoxidgruppengehalt von 3 bis 6 mol/kg aufweisen.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidverbindungen **A'** und die Epoxidverbindungen **A** unabhängig voneinander Epoxidverbindungen auf Basis von Bisphenol A, Epoxidverbindungen auf Basis von Bisphenol F und/oder aus Mischungen von diesen sind.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäuren **B** mindestens eine olefinische Doppelbindung aufweisen und 6 bis 30 Kohlenstoffatome haben.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Amine **C** aliphatische lineare, cyclische oder verzweigte Amine mit mindestens einer primären oder sekundären Aminogruppe sind.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Amine **C** Mischungen sind aus Aminen **C1** mit mindestens einer primären und mindestens einer tertiären Aminogruppe und Aminen **C2** mit mindestens einer sekundären Aminogruppe und mindestens einer Hydroxylgruppe.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidverbindungen **A'** und/oder die Epoxidverbindungen **A** vor der weiteren Umsetzung teilweise oder vollständig durch Reaktion mit Verbindungen **E** mit mindestens einer gegenüber Epoxidgruppen reaktiven Säure- oder Hydroxylgruppe modifiziert werden.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen **E** aus aromatischen Hydroxyverbindungen, gesättigten aliphatischen linearen oder verzweigten Carbonsäuren mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, Sulfonsäuren, Phosphorsäure und Alkyl- und/oder Arylphosphonsäuren sind.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Amine **C** vor der weiteren Reaktion teilweise oder vollständig durch Umsetzung mit aliphatischen oder aromatischen Monoepoxidverbindungen **A''** oder deren Gemischen modifiziert werden.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Monoepoxidverbindungen **A''** Glycidyläthern von einwertigen Alkoholen oder Phenolen und/oder Glycidylestern von einwertigen Säuren eingesetzt werden.
13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Monoepoxidverbindungen **A''** Butylglycidyläther, 2-Äthylhexylglycidyläther, Glycidylester einer Mischung von in α -Stellung verzweigten Pentansäuren, Glycidylester einer Mischung von in α -Stellung verzweigten Decansäuren und/oder Glycidyl-2-äthylhexanoat eingesetzt werden.
14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stoffmenge an Epoxidgruppen in **A** und die der Carboxylgruppen in **B** sich verhalten wie 2,2 : 1 bis 1,8 : 1 mol/mol.
15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Anzahl der Hydroxylgruppen in **AB** das 1,5 bis 2,5-fache der Anzahl der Isocyanatgruppen in **D** beträgt.
16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Anzahl der Aminwasserstoffatome in **C** sich zur Anzahl der in dem Addukt **ABD** verbliebenen Epoxidgruppen verhält wie 1,3 : 1 bis 1,02 : 1.
17. Verwendung der wäßrigen Bindemittel nach Anspruch 1 zur Herstellung von Grundierungsmitteln zum Schutz vor Korrosion, umfassend die Schritte Mischen des wäßrigen Bindemittels mit Zusatzstoffen ausgewählt aus Entschäumern, Verlaufshilfsmitteln, Pigmenten, Dispergiermitteln, Antiabsetzmitteln und Verdickern, und Zusatz von Wasser zum Einstellen der gewünschten Viskosität.
18. Korrosionsschutz-Grundierungsmittel enthaltend wäßrige Bindemittel nach Anspruch 1.
19. Bleche aus unedlen Metallen, beschichtet mit Korrosionsschutz-Grundierungsmitteln nach Anspruch 18.

KEINE ZEICHNUNG