



Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer: **AT 394 197 B**

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1454/90

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> : **C09D 5/44**

(22) Anmeldetag: 9. 7.1990

(42) Beginn der Patentedauer: 15. 8.1991  
Längste mögliche Dauer: 15.10.2008

(61) Zusatz zu Patent Nr.: 392 648

(45) Ausgabetag: 10. 2.1992

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

PAAR WILLIBALD DR.  
GRAZ, STEIERMARK (AT).  
HÖNIG HELMUT DR.  
GRAZ, STEIERMARK (AT).  
FEOLA ROLAND DR.  
GRAZ, STEIERMARK (AT).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BINDEMITELEN FÜR KATHODISCH ABSCHIEDBARE LACKE

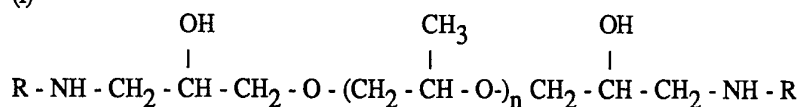
(57) Das im Stappatent beschriebene Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren Bindemitteln für kathodisch abscheidbare Elektrottauchlacke durch Umsetzung von 5 bis 60 Mol % der Epoxidgruppen einer harzartigen Verbindung, welche mindestens zwei 1,2-Epoxidgruppen pro Molekül enthält, mit diskundären Diaminen, welche durch die Reaktion von Polypropylenglykoldiglycidylethern bzw. Polypropylenglykoldiacrylaten mit eine primäre Aminogruppe aufweisenden Verbindungen erhalten wurden, wird dahingehend modifiziert, daß die diskundären Diamine auf Basis von Polypropylenglykoldiglycidylethern zur Verringerung des Gehalts an hydrolysierbarem Chlor sofort einem Waschprozeß unterworfen werden.

Elektrottauchanlagen werden durch diese Maßnahme einer verminderten Anlagenkorrosion ausgesetzt.

AT 394 197 B

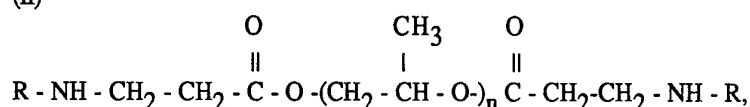
Das Patent Nr. 392 648 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von nach vollständiger oder teilweiser Neutralisation mit anorganischen und/oder organischen Säuren wasserverdünnbaren Bindemitteln auf der Basis von aminmodifizierten Epoxidharzen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man 5 bis 60 Mol%, vorzugsweise 10 bis 35 Mol%, der Epoxidgruppen einer harzartigen Verbindung mit mindestens zwei 1,2-Epoxidgruppen pro Molekül mit einem disekundären Diamin der allgemeinen Formel

(I)



und/oder

(II)



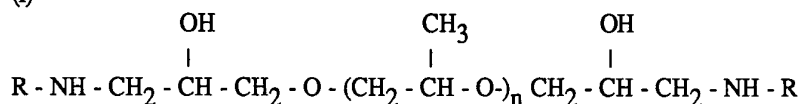
wobei R eine Alkylgruppe von 4 bis 18 C-Atomen oder eine Monohydroxyalkylgruppe oder eine Dihydroxyalkylgruppe oder eine tert.-Aminoalkylgruppe bedeutet und n für eine Zahl zwischen 2 und 12 steht, und den Rest der Epoxidgruppen in bekannter Weise mit Aminen und/oder Carbonsäuren und/oder substituierten Phenolen bei 60 bis 120 °C vollständig umgesetzt, wobei die Menge der basischen Komponenten so gewählt wird, daß das Endprodukt eine theoretische Aminzahl von mindestens 30 mg KOH/g, vorzugsweise von 50 bis 110 mg KOH/g, aufweist.

Die für die Herstellung der disekundären Diamine der Gruppe (I) benötigten Polypropylenglykoldiglycidyl-ether enthalten vielfach beträchtliche Mengen an hydrolysierbarem Chlor, das in den Elektrotauchanlagen zu verstärkter Anlagenkorrosion führen kann.

Es wurde nun gefunden, daß der Gehalt an hydrolysierbarem Chlor in den gemäß dem Stammpatent hergestellten Bindemitteln entscheidend verringert werden kann, wenn die disekundären Diamine der Gruppe (I) sofort nach ihrer Herstellung einem Waschprozeß unterworfen werden.

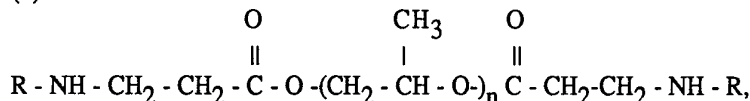
Die vorliegende Erfindung betrifft demgemäß ein Verfahren zur Herstellung von nach vollständiger oder teilweiser Neutralisation mit anorganischen und/oder organischen Säuren wasserverdünnbaren Bindemitteln auf der Basis von aminmodifizierten Epoxidharzen, wobei man 5 bis 60 Mol%, vorzugsweise 10 bis 35 Mol%, der Epoxidgruppen einer harzartigen Verbindung mit mindestens zwei 1,2-Epoxidgruppen pro Molekül mit einem disekundären Diamin der allgemeinen Formel

(I)



und/oder

(II)



in der R eine Alkylgruppe von 4 bis 18 C-Atomen oder eine Monohydroxyalkylgruppe oder eine Dihydroxyalkylgruppe oder eine tert.-Aminoalkylgruppe bedeutet und n für eine Zahl zwischen 2 und 12 steht, und den Rest der Epoxidgruppen in bekannter Weise mit Aminen und/oder Carbonsäuren und/oder substituierten Phenolen bei 60 bis 120 °C vollständig umgesetzt, mit der Maßgabe, daß die Menge der basischen Komponenten so gewählt wird, daß das Endprodukt eine theoretische Aminzahl von mindestens 30 mg KOH/g, vorzugsweise von 50 bis 110 mg KOH/g, aufweist, gemäß Patent Nr. 392 648, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die disekundären Diamine der Formel (I) sofort nach ihrer Herstellung einem Waschprozeß unterwirft, wobei man bei 60 bis 80 °C unter starkem Rühren Wasser in einer Menge von 20 bis 40 % des ursprünglichen Volumens des Reaktionsansatzes zusetzt, bei 70 bis 80 °C eine weitere Stunde rührt, anschließend ein Schleppmittel, vorzugsweise Xylol, zugebt, die Mischung ohne Rühren bis zur vollständigen Phasentrennung stehenläßt, die wäßrige Phase abtrennt, das noch im Ansatz befindliche Wasser azeotrop abdestilliert und das Kreislaufmittel schließlich im Vakuum entfernt.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann in einfacher und übersichtlicher Weise auch der Gehalt an hydrolysierbarem Chlor in den hergestellten Bindemitteln verringert werden, wodurch die Elektrotauchanlagen einer verminderten Anlagenkorrosion ausgesetzt sind.

Die so erhaltenen Produkte sind in ihrem chemischen Aufbau mit denen der Stammanmeldung identisch. Sie werden sowohl als Bindemittel in Kombination mit Härungskomponenten oder als Alleinbindemittel bei entsprechender Modifizierung mit härtbaren Gruppen, wie halbblockierten Diisocyanaten, aber auch, aufgrund ihrer guten Pigmentbenetzung, zur Herstellung von Pigmentpasten für eine spätere Abmischung mit anderen kathodisch abscheidbaren Elektrotauchlackbindemitteln eingesetzt.

Als harzartige Verbindungen mit mindestens zwei 1,2-Epoxidgruppen, welche mit den disekundären Diaminen umgesetzt werden, kommen insbesondere die bekannten Epoxidharze, welche durch Umsetzung von Bisphenolen, Novolaken, Glykolen etc. mit Epichlorhydrin oder Methylepichlorhydrin erhalten werden, zum Einsatz. Diese Produkte sind im Handel in einer breiten Palette zugänglich und in vielen Lehrbüchern ausführlich beschrieben. Besonders bevorzugt werden die Produkte auf Basis von Bisphenol A oder Novolaken, welche ein Epoxidäquivalentgewicht zwischen 170 und 1000 aufweisen.

Die eingesetzten disekundären Diamine der allgemeinen Formel (I) werden durch Umsetzung von 1 Mol eines Polypropylenglykoldiglycidylethers mit einem Molekulargewicht zwischen 200 und 800 mit 2 Mol einer primären Aminogruppe aufweisenden Verbindung erhalten.

Amine der allgemeinen Formel (II) erhält man durch Umsetzung von 1 Mol eines Di- oder Polypropylenglykoldiacrylats mit 2 Mol einer primären Aminogruppe aufweisenden Verbindung.

Die für die Synthese der Verbindungen (I) und (II) verwendeten Amine sind primäre Monoalkylamine, wie Butylamin und seine Homologe, primäre Alkanolmonoamine, wie Monoethanolamin und seine Homologe, oder Dihydroxyalkylamine vom Typ des 2-Aminoethylpropandiol, oder primär-tertiäre Alkyldiamine, wie N,N-Dimethylaminopropylamin und dessen homologe Verbindungen.

Die Herstellung der eingesetzten disekundären Diamine der Gruppe (I) erfolgt durch Vorlegen des primären Amins und langsame Zugabe der Diepoxidverbindung bei 40 - 80 °C. Die Reaktionsmasse wird anschließend bei ca. 80 °C bis zum vollständigen Verbrauch aller Epoxidgruppen gehalten; eventuell nicht umgesetztes Amin wird im Vakuum abdestilliert.

Die für die Herstellung der disekundären Diamine der Gruppe (I) benötigten Polypropylenglykoldiglycidylether enthalten vielfach beträchtliche Mengen an hydrolysierbarem Chlor, das in den Elektrotauchanlagen zu verstärkter Anlagenkorrosion führen kann.

In der erfindungsgemäßen Ausführungsform werden daher die disekundären Diamine der Gruppe (I) zur Verringerung des Gehalts an hydrolysierbarem Chlor sofort nach ihrer Herstellung einem Waschprozeß unterworfen.

Bei 60 bis 80 °C wird unter starkem Rühren Wasser in einer Menge von 20 bis 40 % des ursprünglichen Volumens des Reaktionsansatzes zugesetzt. Es wird bei 70 bis 80 °C eine weitere Stunde gerührt und anschließend ein Schleppmittel, vorzugsweise Xylol, zugegeben. Die Mischung wird ohne Rühren bis zur vollständigen Phasentrennung stehengelassen. Die wäßrige Phase wird abgetrennt, das noch im Ansatz befindliche Wasser wird azeotrop abdestilliert und das Kreislaufmittel wird schließlich im Vakuum entfernt.

Die disekundären Diamine der Gruppe (II) werden durch langsame Zugabe der Diacrylatverbindung zum vorgelegten Amin bei 30 - 35 °C unter Kühlung erhalten. Zur Vervollständigung der Reaktion wird der Ansatz anschließend noch 3 Stunden bei 40 °C gehalten.

Gegebenenfalls werden die Produkte in einem Lösungsmittel gelöst. Geeignete Lösungsmittel sind Glykolmono- oder Glykoldiether; vorzugsweise wird das Methoxy- bzw. Ethoxypropanol eingesetzt.

Die Herstellung der Bindemittel erfolgt durch Umsetzung der Komponenten bei 60 - 120 °C, bis keine freien Epoxidgruppen mehr nachweisbar sind.

Die für die Reaktion mit den freigebliebenen Epoxidgruppen der Epoxidharze eingesetzten übrigen Amine, Carbonsäuren oder substituierten Phenole, in den Beispielen "Restmodifikatoren" genannt, sind dem Fachmann in großer Zahl bekannt und bedürfen keiner näheren Erläuterung.

Alle nachfolgenden Angaben in Teilen oder Prozentsätzen beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf Gewichtseinheiten. Alle Angaben in den Tabellen beziehen sich auf Feststoffe.

Es werden folgende Abkürzungen verwendet:

DE 1	Polypropylenglykoldiglycidylether mit einem Epoxidäquivalent von 200
DE 2	Polypropylenglykoldiglycidylether mit einem Epoxidäquivalent von ca. 320
55 EHA	2-Ethylhexylamin
MIPA	Monoisopropanolamin
AEPD	2-Amino-2-ethylpropandiol-1,3
DEAPA	N,N-Diethylaminopropylamin-1,3
DEHA	Di-2-Ethylhexylamin
60 DPGDA	Dipropylenglykoldiacrylat
TPGDA	Tripropylenglykoldiacrylat

	EPH I	Epoxidharz auf Basis Bisphenol A Epoxidäquivalent ca. 200
	EPH II	Epoxidharz auf Basis Bisphenol A Epoxidäquivalent ca. 500
5	MP	Methoxypropanol
	EP	Ethoxypropanol
	INS	Isononansäure
	NPH	Nonylphenol
10	SPH	Umsetzungsprodukt eines Mols Phenol mit 2 Mol DEAPA und 2 Mol Formaldehyd sowie mit 2 Mol eines mit 2-Ethylhexanol halbblockierten TDI (MG = 986); die Herstellung dieses Produktes ist beispielsweise in der AT-PS 382 160 beschrieben.
	TDI	Toluylendiisocyanat (handelsübliches Isomerengemisch mit 80 % 2,4 TDI)
	H 1	Umsetzungsprodukt eines Mols Trimethylolpropan mit 3 Mol eines mit MP halbblockierten TDI (Urethanvernetzer)
15	H 2	Umesterungshärter analog Beispiel 2 der AT-PS 372 099 (Umesterungsprodukt aus 3 Mol Malonsäuredimethylester und 1 Mol Trimethylolpropan)
		(H 1 und H 2 werden eingesetzt, sofern die Bindemittel keine selbstvernetzenden Eigenschaften aufweisen.)
20	Sn	Zinn-Katalysator (Dibutylzinndilaurat), berechnet als Metall
	Pb	Blei-Katalysator (Bleioktoat), berechnet als Metall

25 In Tabelle 1 sind die Ausgangsmaterialien für die in den Beispielen 1 - 4 eingesetzten disekundären Diamine (DISA) zusammengefaßt.

Tabelle 1

	Diglycidylverbindung		Diacrylat		primäres Amin		FKP <sup>(1)</sup>	MG <sup>(2)</sup>
	Menge	Art	Menge	Art	Menge	Art		
35	DISA 1	400	DE 1		258	EHA	100	658
40	DISA 2	640	DE 2		146	MIPA	80 MP	786
	DISA 3	640	DE 2		238	AEPD	90 EP	878
45	DISA 4	400	DE 1		260	DEAPA	80 EP	660
	DISA 5		304	TPGDA	258	EHA	100	358
50	DISA 6		246	DPGDA	238	AEPD	100	338

(1) Festkörpergehalt %, Lösungsmittel

55 (2) Molekulargewicht (berechnet)

60 Bei der Herstellung von DISA 1 - 4 wird das primäre Amin in einem geeigneten Reaktionsgefäß vorgelegt und die Epoxidverbindung bei ansteigender Temperatur bei 40 - 80 °C langsam zugegeben. Die Temperatur wird weiter bei 80 °C gehalten, bis die Epoxidgruppen vollständig umgesetzt sind. Anschließend werden unter Vakuum Reste von nicht umgesetztem Amin aus dem Ansatz entfernt.

Beispiele 1 - 4:

Im erfindungsgemäßen Waschprozeß zur Verringerung des Gehalts an hydrolysierbarem Chlor wird bei 60 bis 80 °C unter starkem Rühren Wasser in einer Menge von 20 bis 40 % des ursprünglichen Volumens des Reaktionsansatzes zugesetzt. Es wird bei 70 bis 80 °C eine weitere Stunde gerührt und anschließend ein Schleppmittel, vorzugsweise Xylol, zugegeben. Die Mischung wird ohne Rühren bis zur vollständigen Phasentrennung stehengelassen. Die wäßrige Phase wird abgetrennt, das noch im Ansatz befindliche Wasser wird azeotrop abdestilliert und das Kreislaufmittel wird schließlich im Vakuum entfernt.

In der Tabelle 1a sind die Angaben für den Gehalt an hydrolysierbarem Chlor in DISA 1 - 4 vor und nach dem Waschprozeß gegenübergestellt.

Bei DISA 5 und 6 erfolgt die langsame Zugabe der Diacrylatverbindung unter Kühlung bei 30 - 35 °C. Anschließend wird der Ansatz 3 Stunden bei 40 °C gehalten.

Tabelle 1aBeispiele 1 - 4

ppm hydrolysierbares Chlor  
vor dem Waschprozeß    nach dem Waschprozeß

DISA 1	ca. 8000	ca. 2500
DISA 2	ca. 4500	ca. 1900
DISA 3	ca. 4000	ca. 1200
DISA 4	ca. 8000	ca. 900

Tabelle 2 faßt den Aufbau der hergestellten Bindemittel zusammen.

In einem geeigneten Reaktionsgefäß werden alle Komponenten bei 60 °C gemischt. Die Temperatur wird langsam auf 80 °C gesteigert und so lange gehalten, bis keine freien Epoxidgruppen mehr nachweisbar sind.

Die gemäß Tabelle 2 hergestellten Bindemittel werden in den in Tabelle 3 angegebenen Gewichtsverhältnissen mit dem Vernetzungsmittel und dem Katalysator gemischt. Die Menge des Neutralisationsmittels für die Herstellung eines stabilen wäßrigen Klarlackes (in Millimol Ameisensäure/100 g Festharz) ist in der letzten Spalte angegeben.

Für die Herstellung pigmentierter Lacke werden die Bindemittelkombinationen 1 - 10 nach folgender Rezeptur verarbeitet:

100	Tle	Festharz
0,5	Tle	Farbruß
3,3	Tle	basisches Bleisilikatpigment
35,5	Tle	Titandioxid
5	Tle	Monoethylenglykolmonohexylether

Die Prüfung der pigmentierten Lacke erfolgt durch elektrische Abscheidung auf nicht phosphatiertes, entfettetes Stahlblech, das als Kathode geschaltet wird. Anschließend werden die Filme bei 180 °C 25 Minuten eingebrannt und 360 Stunden auf ihre Beständigkeit im Salzsprühtest nach ASTM getestet.

Tabelle 4 faßt die jeweiligen Daten zusammen. Als Vergleichsbeispiel wurde ein kathodisch abscheidbarer ET-Lack gemäß Beispiel 1 der EP 0 93 685 herangezogen (V).

5

Binde- mittel	Epoxidharz			DISA			Restmodifikator			MG <sup>(1)</sup>	AZ <sup>(2)</sup>	
	Menge	(val)	Art	Menge	(val)	Art	Menge	(val)	Art			
10	1	200 1000	(1,0) (2,0)	EPH I EPH II	263	(0,6)	DISA 3	2366	(2,4)	SPH	3829	79
15	2	1500	(3,0)	EPH II	393	(1,0)	DISA 2	65 239	(1,0) (1,0)	DEAPA DEHA	2197	76
20	3	800	(4,0)	EPH I	254	(1,5)	DISA 6	98 220	(1,5) (1,0)	DEAPA NPH	1372	122
25	4	400 1000	(2,0) (2,0)	EPH I EPH II	660	(2,0)	DISA 4	336	(2,0)	INS	2396	93
30	5	2000	(4,0)	EPH II	494	(1,5)	DISA 1	2465	(2,5)	SPH	4959	73
35	6	400 500	(2,0) (1,0)	EPH I EPH II	329 107	(1,0) (0,6)	DISA 1 DISA 5	26 46	(2,5) (0,7)	MIPA DEAPA	1408	105

Tabelle 2.(Fortsetzung)

Binde- mittel	Epoxidharz		DISA		Restmodifikator			MG <sup>(1)</sup>	AZ <sup>(2)</sup>
	Menge	(val)	Art	Menge	(val)	Art	Menge	(val)	Art
7	200 1000	(1,0) (2,0)	EPH I EPH II	592	(1,8)	DISA 1	52 67	(0,8) (0,4)	DEAPA INS
8	800	(4,0)	EPH I	143	(0,8)	DISA 5	119 78	(2,0) (1,2)	AEPD DEAPA
9	2000	(4,0)	EPH II	660	(2,0)	DISA 4	440	(2,0)	NPH
10	400 1000	(2,0) (2,0)	EPH I EPH II	393	(2,0)	DISA 2	986 168	(1,0) (1,0)	SPH INS

(1) Molekulargewicht berechnet

(2) Aminzahl mg KOH/g

Tabelle 3

	Bindemittel- kombination (BK)	Teile Festsubstanz		Kataly- sator	Neutrali- sation
		Bindemittel (ex Beispiel)*	Vernetzungs- mittel		
5					
10	1	100 (1)/65 EP	- -	1,0 Sn	40
15	2	70 (2)/60 EP	30 H 1	1,0 Sn	35
	3	75 (3)/70 MP	25 H 2	1,2 Pb	40
20	4	70 (4)/65 MP	30 H 1	0,8 Sn	35
	5	100 (5)/60 MP	20 H 1	1,0 Sn	30
25	6	80 (6)/65 MP	20 H 1	1,0 Sn	35
	7	70 (7)/60 EP	30 H 2	0,8 Pb	40
30	8	80 (8)/65 MP	20 H 1	1,0 Sn	45
	9	75 (9)/60 EP	25 H 1	1,0 Sn	30
35					
40	10	100 (10)/60 MP	- -	0,6 Sn	35

\* Die Angaben beziehen sich auf die Prozentigkeit und das Lösungsmittel, in welchem das Bindemittel vorliegt.

Tabelle 4

	Lack aus BK	Schichtstärke* µm	Salzsprühtest Unterwanderung nach 360 h (mm)
50			
55	1	35	2
	2	32	3

Tabelle 4 (Fortsetzung)

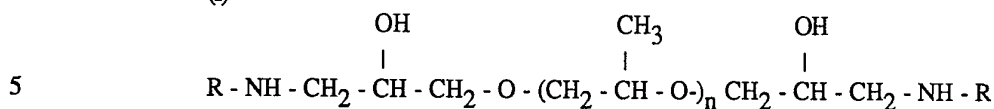
	Lack aus BK	Schichtstärke* µm	Salzsprühtest Unterwanderung nach 360 h (mm)
5			
10	3	43	2,5
	4	29	1
15	5	31	1
	6	32	1
20	7	35	2
	8	40	3
25	9	30	1
30	10	28	1,5
35	V	24	6,5

\* Maximal erzielbare Schichtstärke bei 32 °C Badtemperatur und 135 Sekunden Beschichtungsdauer.

# PATENTANSPRUCH

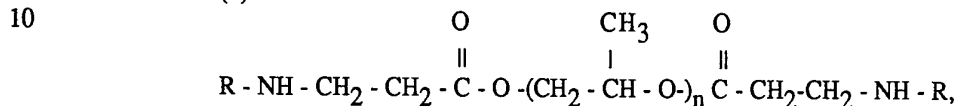
Verfahren zur Herstellung von nach vollständiger oder teilweiser Neutralisation mit anorganischen und/oder organischen Säuren wasserverdünnbaren Bindemitteln auf der Basis von aminmodifizierten Epoxidharzen, wobei man 5 bis 60 Mol%, vorzugsweise 10 bis 35 Mol%, der Epoxidgruppen einer harzartigen Verbindung mit mindestens zwei 1,2-Epoxidgruppen pro Molekül mit einem disekundären Diamin der allgemeinen Formel

(I)



und/oder

(II)



in der R eine Alkylgruppe von 4 bis 18 C-Atomen oder eine Monohydroxyalkylgruppe oder eine Dihydroxyalkylgruppe oder eine tert.-Aminoalkylgruppe bedeutet und n für eine Zahl zwischen 2 und 12 steht, und den Rest der Epoxidgruppen in bekannter Weise mit Aminen und/oder Carbonsäuren und/oder substituierten Phenolen bei 60 bis 120 °C vollständig umgesetzt, mit der Maßgabe, daß die Menge der basischen Komponenten so gewählt wird, daß das Endprodukt eine theoretische Aminzahl von mindestens 30 mg KOH/g, vorzugsweise von 50 bis 110 mg KOH/g, aufweist, gemäß Patent 392 648, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die diskundären Diamine der Formel (I) sofort nach ihrer Herstellung einem Waschprozeß unterwirft, wobei man bei 60 bis 80 °C unter starkem Rühren Wasser in einer Menge von 20 bis 40 % des ursprünglichen Volumens des Reaktionsansatzes zusetzt, bei 70 bis 80 °C eine weitere Stunde rührt, anschließend ein Schleppmittel, vorzugsweise Xylol, zugibt, die Mischung ohne Rühren bis zur vollständigen Phasentrennung stehenläßt, die wäßrige Phase abtrennt, das noch im Ansatz befindliche Wasser azeotrop abdestilliert und das Kreislaufmittel schließlich im Vakuum entfernt.