



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **392 284 B**

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2216/87

(51) Int.Cl.⁵ : **C09D 163/00**
C09D 5/44

(22) Anmeldetag: 3. 9.1987

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 8.1990

(45) Ausgabetag: 25. 2.1991

(56) Entgegenhaltungen:

US-PS3984299 US-PS4134816 US-PS4009133

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

PAAR WILLIBALD DR.
GRAZ, STEIERMARK (AT).
SCHIPFER RUDOLF DR.
GRAZ, STEIERMARK (AT).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG KATIONISCHER LACKBINDEMittel UND DEREN VERWENDUNG

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung kationischer Lackbindemittel auf der Basis von Umsetzungsprodukten von Mono-, Di- oder Polyepoxidverbindungen mit substituierten Carbaminsäurederivaten und ihre Verwendung zur Formulierung von wasserverdünnbaren Lacken, insbesondere von kathodisch abscheidbaren Lacken.

Als Carbaminsäurederivate werden Verbindungen eingesetzt, welche die Strukturen eines Urethans, eines substituierten Harnstoffs, eines Allophanats oder eines Biurets aufweisen, wobei durch die Auswahl der Blockierungsmittel für die Isocyanatverbindungen zusätzlich Vernetzungsfunktionen und/oder protonierbare Gruppen eingeführt werden können.

AT 392 284 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung kationischer Lackbindemittel auf der Basis von Umsetzungsprodukten von Mono-, Di- oder Polyepoxidverbindungen mit substituierten Carbaminsäurederivaten und ihre Verwendung zur Formulierung von wasserverdünnbaren Lacken, insbesondere von kathodisch abscheidbaren Lacken.

5 Für die Vernetzung von kationischen Bindemitteln, die in kathodisch abscheidbaren Lacken Verwendung finden, ist seit langem der Einsatz von vollblockierten Polyisocyanaten bekannt (siehe z. B. US-PS 2,995,531, DE-AS 20 57 799 oder US-PS 3,799,854).

Wie bei allen Zumischungen niedrigmolekularer Harzkomponenten ist jedoch, vor allem bei der elektrischen Abscheidung, mit einer Disproportionierung des Lackmaterials zu rechnen.

10 Zur Vermeidung dieses Nachteils wurden eine große Anzahl von Bindemitteln entwickelt, bei welchen die Einführung von protonierbaren Gruppen über eine Aminaddition an die Epoxidgruppe oder über eine Urethanreaktion durch halbseitig aminblockierte Diisocyanate mit den Hydroxylgruppen des gegebenenfalls modifizierten Epoxidharzes oder über Veretherungsreaktionen mit entsprechenden Phenolalkylierungsprodukten erfolgt. In ähnlicher Weise werden auch vernetzende Gruppierungen, die bei erhöhter Temperatur zur Filmbildung führen, in diese Harzsysteme eingeführt.

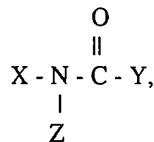
15 Es wurde nun gefunden, daß die Umsetzung von Epoxidverbindungen mit substituierten Carbaminsäurederivaten eine weitere Möglichkeit zur Einführung von basischen und/oder vernetzenden Gruppierungen darstellt. Überraschenderweise wurde dabei festgestellt, daß diese Reaktion unter der katalytischen Wirkung basischer Gruppen unter relativ milden Bedingungen abläuft und zur Bildung nichtgeliertes und einwandfrei löslicher Produkte führt. Dadurch ist es in einfacher Weise möglich, funktionelle Gruppen, die für die Protonierung und Vernetzung notwendig sind oder für die Filmbildung oder für die Filmeigenschaften von Einfluß sind, in das Epoxidharz einzubauen.

20 Die vorliegende Erfindung betrifft demgemäß ein Verfahren zur Herstellung kationischer, nach Protonierung wasserverdünnter Lackbindemittel auf der Basis von modifizierten Epoxidverbindungen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

(A) eine Mono-, Di- oder Polyepoxidverbindung mit

(B) einem substituierten Carbaminsäurederivat der Formel

30



35

in der

40 X einen, gegebenenfalls substituierten, aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest, wie er bei der Reaktion einer Isocyanatverbindung, die eine freie Isocyanatgruppe, und gegebenenfalls weitere blockierte Isocyanatgruppen, aufweist, mit einer ein reaktives H-Atom tragenden Verbindung verbleibt,

Y einen Rest -OR oder -NH-R,

45

Z ein H-Atom oder einen Rest - C - NH - X

und

50

R einen tertiär-Amino-alkylrest

bedeutet,

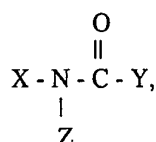
55 bei 60 bis 120 °C in Gegenwart eines reaktionsinerten Lösemittels zu einem epoxidgruppenfreien Produkt umgesetzt, wobei gegebenenfalls ein stöchiometrischer Überschuß an Epoxidgruppen vor, gleichzeitig oder nach der Reaktion von (A) mit (B), in bekannter Weise mit Amino- und/oder Carboxyl- und/oder Hydroxylverbindungen reagiert wird und gegebenenfalls die in der Epoxidverbindung vorhandenen oder durch Reaktion der Epoxidverbindung mit der Komponente (B) freigesetzten sekundären Hydroxylgruppen mit Isocyanatverbindungen vollständig umgesetzt werden, mit der Maßgabe, daß das Endprodukt protonierbare Gruppen entsprechend einer Aminzahl von mindestens 30 mg KOH/g aufweist.

60

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der nach diesem Verfahren hergestellten Produkte als Bindemittel für wasserverdünnbare Lacke, insbesondere für kathodisch abscheidbare Elektrotauchlacke.

Soferne die Bindemittel für Elektrottauchlacke konzipiert werden, werden als Epoxidharze vor allem die handelsüblichen Diepoxidharze auf der Basis von Diphenolen, wie dem Diphenylolpropan, mit einem Epoxidäquivalentgewicht von ca. 190 bis ca. 1000, oder Polyepoxidharze auf der Basis von Novolak-Harzen mit einem Epoxidäquivalentgewicht von ca. 170 bis ca. 250 zur Reaktion herangezogen. Anteilweise oder für bestimmte Anwendungszwecke, z. B. als Pigmentdispersionen, können auch aliphatische Mono-, Di- oder Polyepoxidverbindungen, wie beispielsweise Glycidylester von Carbonsäure z. B. den KOCH-Säuren, oder Glycidylether von Mono- oder Polyalkoholen oder epoxidierte Olefine oder epoxidierte Dienpolymere verwendet werden.

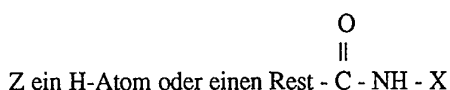
Die erfindungsgemäß eingesetzten substituierten Carbaminsäurederivate der Formel



in der

X einen, gegebenenfalls substituierten, aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest, wie er bei der Reaktion einer Isocyanatverbindung, die eine freie Isocyanatgruppe, und gegebenenfalls weitere blockierte Isocyanatgruppen, aufweist, mit einer ein reaktives H-Atom tragenden Verbindung verbleibt,

Y einen Rest -OR oder -NH-R,



und

R einen tertiär-Amino-alkylrest

bedeutet,

werden durch Umsetzung einer Isocyanatverbindung, die eine freie Isocyanatgruppe, und gegebenenfalls weitere blockierte Isocyanatgruppen, aufweist,

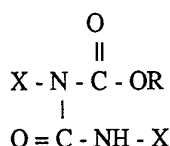
(a) mit einem aliphatischen, eine tertiäre Aminogruppe aufweisenden Monoalkohol unter Bildung eines Urethans (Y = -OR)

oder

(b) mit einem aliphatischen primären Amin, welches eine zusätzliche tertiäre Aminogruppe aufweist, unter Bildung eines substituierten Harnstoffes (Y = -NH-R)

oder

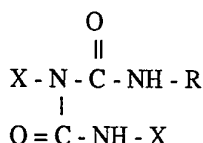
(c) durch eine zusätzliche Reaktion einer nach (a) erhaltenen Verbindung mit einer weiteren Monoisocyanatverbindung, die eine freie Isocyanatgruppe, und gegebenenfalls weitere blockierte Isocyanatgruppen, aufweist, unter Bildung eines Allophanats



oder

(d) durch eine zusätzliche Reaktion einer nach (b) erhaltenen Verbindung mit einer weiteren Monoisocyanatverbindung, die eine freie Isocyanatgruppe, und gegebenenfalls weitere blockierte

Isocyanatgruppen, aufweist, unter Bildung eines Biurets



10

erhalten.

15

Als Monoisocyanatverbindungen kommen im wesentlichen halbblockierte Diisocyanate zur Anwendung, wobei solche handelsübliche Diisocyanate, die zum überwiegenden Teil NCO-Gruppen mit verschiedener Reaktivität aufweisen, bevorzugt werden. Vertreter dieser Gruppe sind das 2,4-Toluylendiisocyanat (handelsüblich mit einem ca. 20%igen Anteil an 2,6-Toluylendiisocyanat, TDI) oder das Isophorondiisocyanat (3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat, IPDI). Durch eine entsprechende Auswahl der Blockierungsmittel können entweder Vernetzungsfunktionen und/oder katalytisch wirksame und protonierbare Aminfunktionen in das Molekül eingeführt werden.

20

Ebenso lassen sich Monoisocyanatverbindungen vom Typ des Isocyanatoethylmethacrylats verwenden, wobei in diesem Fall, wie auch beim Einsatz von Hydroxyalkyl-(meth)acrylaten als Halbblockierungsmittel bei Diisocyanaten, eine Vernetzungsmöglichkeit durch thermische Polymerisation gegeben ist.

25

Partiell blockierte Monoisocyanatverbindungen aus Polyisocyanatverbindungen, beispielsweise aus Präpolymeren von Diisocyanaten mit Polyolen, wie mit Trimethylolpropan u. a., mit Polyetherpolyolen oder mit Polyesterpolyolen, wie sie handelsüblich oder aus der Literatur bekannt sind, oder aus Produkten, wie dem Triphenyl-methantriisocyanat u. ä., können auch verwendet werden. In diesen Fällen ist das Blockierungsmittel in einer Menge einzusetzen, die im Mittel eine NCO-Gruppe unverändert läßt.

30

Für die Gruppen (a) und (c) werden als Blockierungsmittel, die den Rest Y = -OR bilden, aliphatische tertiäre Monoalkanolamine, wie die N,N-Di-alkylalkanolamine, eingesetzt.

Für die Gruppen (b) und (d) werden als Blockierungsmittel, die den Rest Y = -NH-R bilden, aliphatische prim.tert. Diamine, wie die N,N-Dialkylalkylendiamine, z. B. N,N-Diethylpropylendiamin-1,3 und homologe Verbindungen, verwendet.

35

Die für die Reaktion der substituierten Carbaminsäurederivate mit den Epoxidgruppen notwendige basische Katalyse erfolgt durch die in der Komponente (B) vorhandenen basischen Gruppen, die später nach ihrer Protonierung auch die Wasserverdünnbarkeit der Produkte bedingen.

Die Umsetzung der Komponente (A) mit Komponente (B) erfolgt in Gegenwart eines reaktionsinerten Lösemittels bei 60 bis 120 °C. Die Mengenverhältnisse der Komponenten werden so gewählt, daß das epoxidgruppenfreie Endprodukt eine für die Wasserverdünnbarkeit ausreichende protonierbare Basizität, entsprechend einer Aminzahl von mindestens 30 mg KOH/g, aufweist.

40

Da ein epoxidgruppenfreies Endprodukt angestrebt wird, wird ein eventueller stöchiometrischer Überschuß an Epoxidgruppen vor, während oder nach der Umsetzung mit der Komponente (B), in bekannter Weise mit Amino- und/oder Carboxyl- und/oder Hydroxylverbindungen reagiert. Diese Modifizierungsmittel können monofunktionell sein oder im Falle der Difunktionalität auch zur Kettenverlängerung bei den Epoxidharzen dienen. Eine Modifizierung kann auch durch Reaktion der im Epoxidharz vorhandenen oder durch die Reaktion des Epoxidharzes mit der Komponente (B) freigesetzten sekundären Hydroxylgruppen mit Isocyanatverbindungen erfolgen.

45

Bei den Reaktanten kann es sich um multifunktionelle Verbindungen handeln und es müssen bei der Formulierung die dem Fachmann geläufigen Überlegungen berücksichtigt werden, durch die ein Gelieren oder Unlöslichwerden des Ansatzes verhindert wird.

50

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

Die Abkürzung EEW bedeutet Epoxidäquivalentgewicht, d. h. die 1 Mol Epoxidgruppen enthaltende Menge eines Produkts in Gramm.

55

Beispiel 1:

(Umsetzung eines Epoxidharzes mit einer Urethan-Verbindung)

60

117 Tle N,N-Diethylethanolamin (1,0 Mol) werden in 200 Tlen Diethylenglykoldimethylether (DGDME) bei 30 bis 35 °C mit 304 Tlen (1 Mol) eines mit 2-Ethylhexanol halbblockierten TDI bis zu einem NCO-Wert von 0 umgesetzt. Nach Zugabe von 475 Tlen eines Bisphenol A-Epoxidharzes (EEW 475) wird die Temperatur auf 75 bis 80 °C erhöht und diese Temperatur 2 Stunden gehalten. Das Reaktionsprodukt weist keine Epoxidgruppen auf und ist nach Zusatz von 55 mMol Ameisensäure/100 g Festharz einwandfrei wasserverdünnbar (Aminzahl: 63 mg KOH/g).

Beispiel 2:

(Umsetzung eines Epoxidharzes mit einer substituierten Harnstoff-Verbindung und anschließende Modifikation von sekundären Hydroxylgruppen mit einer Isocyanatverbindung)

130 Tle N,N-Diethylaminopropylamin (1 Mol) werden in 186 Tlen Toluol mit 304 Tlen (1 Mol) eines mit 2-Ethyl-hexanol halbblockierten TDI bei 30 bis 40 °C vollständig umgesetzt. Nach Zugabe von 190 Tlen eines Bisphenol A-Epoxidharzes (EEW 190) wird der Ansatz 2 Stunden bei 70 °C reagiert. Anschließend werden die sekundären Hydroxylgruppen des Reaktionsproduktes mit weiteren 304 Tlen (1 Mol) des oben angeführten halbblockierten TDI bis zum vollständigen Verbrauch aller Isocyanatgruppen umgesetzt. Das Toluol wird unter Vakuum abdestilliert und durch die gleiche Menge Methoxypropanol ersetzt. Das Bindemittel ist nach Zusatz von 40 mMol Ameisensäure/100 g Festharz einwandfrei wasserverdünbar (Aminzahl: 60 mg KOH/g).

Beispiel 3:

(Umsetzung eines Epoxidharzes mit einer Allophanat-Verbindung)

In gleicher Weise wie in Beispiel 1 werden 89 Tle N,N-Dimethylethanolamin (1 Mol) mit 496 Tlen (2 Mol) eines mit n-Butanol halbblockierten TDI in 300 Tlen N-Methylpyrrolidon umgesetzt. Nach Zugabe von 950 Tlen eines Bisphenol A-Epoxidharzes (EEW 950) wird der Ansatz 2 Stunden bei 75 °C reagiert. Das Reaktionsprodukt weist keine Epoxidgruppen auf und ist nach Zusatz von 50 mMol Essigsäure/100 g Festharz einwandfrei wasserverdünbar (Aminzahl: 36 mg KOH/g).

Beispiel 4:

(Umsetzung eines Epoxidharzes mit einer Biuret-Verbindung)

102 Tle N,N-Dimethylaminopropylamin (1 Mol) werden in 400 Tlen DGDME gelöst und mit 624 Tlen (2 Mol) eines mit Ethylenglykolmonomethylether halbblockierten Isophorondiisocyanats bis zum vollständigen Verbrauch aller Isocyanatgruppen umgesetzt. Nach Zugabe von 488 Tlen (1 Mol; entsprechend 2,0 Mol NH-Gruppen) eines Umsetzungsproduktes aus 1 Mol 1,6-Hexamethyldiamin und 2 Mol 2-Ethylhexylglycidylether und 1425 Tlen (3 Val) eines Bisphenol A-Epoxidharzes (EEW 475) wird der Ansatz 3 Stunden bei 90 °C reagiert. Das Bindemittel ist nach Zusatz von 50 mMol Ameisensäure/100 g Festharz einwandfrei wasserverdünbar (Aminzahl: 64 mg KOH/g).

Herstellung der erfindungsgemäßen pigmentierten Lacke

Aus den Bindemitteln gemäß den Beispielen 1 bis 4 werden unter Verwendung der in Tabelle 1 angegebenen Pigmentmischungen die Lacke L 1 bis L 4 hergestellt. Die Neutralisation erfolgt entsprechend den Angaben zur Herstellung der Bindemittel. Der Lackfestkörper wird mit deionisiertem Wasser eingestellt.

Tabelle 1

Lack	Pigmente			Bindemittel (Festkörper) aus Bsp.()	Vernetzungs- katalysator	Lack- FK in Gew.-%
	Farbruß	TiO ₂	bas. Blei- silikat			
L 1	1	25	4	100 (1)	1,0 Sn ¹⁾	20
L 2	2	50	8	100 (2)	1,0 Sn ¹⁾	17
L 3	1,5	35	3	100 (3)	0,8 Sn ¹⁾	18
L 4	1	25	4	100 (4)	0,8 Pb ¹⁾	20

¹⁾ als Metall, bezogen auf Festharz (in Form von Dibutylzinndilaurat bzw. von Bleiacetat)

Prüfung der erfindungsgemäßen pigmentierten Lacke

Die Lacke L 1 bis L 4 werden auf als Kathode geschaltete zinkphosphatierte Stahlbleche unter Bedingungen abgeschieden, daß die in Tabelle 2 angeführten Schichtstärken der Trockenfilme erreicht werden. Die Härtung erfolgt durch Einbrennen im Umluftofen.

5

Tabelle 2

10

Lack	Einbrenntemp. ²⁾	Schichtstärke des Trockenfilms (µm)	ASTM-B 117-64 ³⁾	Klimawechseltest nach VDA 621-415 ⁴⁾
L 1	180 °C	25	0,7	1,8
L 2	170 °C	23	0,4	1,2
L 3	170 °C	18	0,8	0,9
L 4	160 °C	28	1,0	2,1

15

20

25

2) 20 Minuten Verweilzeit der Prüfbleche im Ofen

30

3) ASTM-B 117-64, Testdauer 2000 Stunden, Angabe der Unterrostung (beidseitig vom Schnitt) in Millimeter

4) Korrosionswechseltest VDA 621-415; Prüfung auf zinkphosphatiertem Stahlblech; Testdauer 10 Zyklen; Kennwert gibt die Unterrostung (beidseitig vom Schnitt) in Millimeter an.

35

PATENTANSPRÜCHE

40

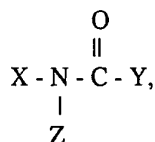
1. Verfahren zur Herstellung kationischer, nach Protonierung wasserverdünnbarer Lackbindemittel auf der Basis von modifizierten Epoxidverbindungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man

45

(A) eine Mono-, Di- oder Polyepoxidverbindung mit

(B) einem substituierten Carbaminsäurederivat der Formel

50



55

in der

X einen, gegebenenfalls substituierten, aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest, wie er bei der Reaktion einer Isocyanatverbindung, die eine freie Isocyanatgruppe, und gegebenenfalls weitere blockierte

Isocyanatgruppen, aufweist, mit einer ein reaktives H-Atom tragenden Verbindung verbleibt,

Y einen Rest -OR oder -NH-R,

5



Z ein H-Atom oder einen Rest - C - NH - X und

R einen tertiär-Amino-alkyl-rest

10

bedeutet,

bei 60 bis 120 °C in Gegenwart eines reaktionsinerten Lösemittels zu einem epoxidgruppenfreien Produkt umgesetzt, wobei gegebenenfalls ein stöchiometrischer Überschuß an Epoxidgruppen vor, gleichzeitig oder nach der Reaktion von (A) mit (B), in bekannter Weise mit Amino- und/oder Carboxyl- und/oder Hydroxylverbindungen reagiert wird und gegebenenfalls die in der Epoxidverbindung vorhandenen oder durch Reaktion der Epoxidverbindung mit der Komponente (B) freigesetzten sekundären Hydroxylgruppen mit Isocyanatverbindungen vollständig umgesetzt werden, mit der Maßgabe, daß das Endprodukt protonierbare Gruppen entsprechend einer Aminzahl von mindestens 30 mg KOH/g aufweist.

15

20

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Komponenten (B) solche Verbindungen einsetzt, welche die Struktur eines Urethans aufweisen, wobei der Rest Y eine Gruppe -OR bedeutet, und welche durch Umsetzung einer Isocyanatverbindung, die eine freie Isocyanatgruppe, und gegebenenfalls weitere blockierte Isocyanatgruppen, aufweist, mit einem N,N-Dialkylalkanolamin erhalten wurden.

25

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Komponenten (B) solche Verbindungen einsetzt, welche die Struktur eines substituierten Harnstoffs aufweisen, wobei der Rest Y eine Gruppe -NH-R bedeutet, und welche durch Umsetzung einer Isocyanatverbindung, die eine freie Isocyanatgruppe, und gegebenenfalls weitere blockierte Isocyanatgruppen, aufweist, mit einem aliphatischen N,N-Dialkylalkylendiamin erhalten wurden.

30

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Komponenten (B) solche Verbindungen einsetzt, welche die Struktur eines Allophanats aufweisen, und welche durch eine zusätzliche Umsetzung eines nach Anspruch 2 erhaltenen Urethans mit einer weiteren Isocyanatverbindung, die eine freie Isocyanatgruppe, und gegebenenfalls weitere blockierte Isocyanatgruppen aufweist, erhalten wurden.

35

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Komponenten (B) solche Verbindungen einsetzt, welche die Struktur eines Biurets aufweisen, und welche durch eine zusätzliche Umsetzung eines nach Anspruch 3 erhaltenen substituierten Harnstoffs mit einer weiteren Isocyanatverbindung, die eine freie Isocyanatgruppe, und gegebenenfalls weitere blockierte Isocyanatgruppen aufweist, erhalten wurden.

40

6. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 5 hergestellten kationischen Bindemittel zur Formulierung von wasserverdünnbaren Lacken, insbesondere von kathodisch abscheidbaren Elektrottauchlacken.

45