



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 33 789 T2** 2006.11.16

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 047 740 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 33 789.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB98/03639**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 958 352.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1999/029790**

(86) PCT-Anmeldetag: **07.12.1998**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **17.06.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.11.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **08.03.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.11.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C09D 163/00** (2006.01)

**C09J 163/00** (2006.01)

**C08G 59/40** (2006.01)

**C08G 59/54** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**9726076      09.12.1997      GB**

(73) Patentinhaber:

**Akzo Nobel Coatings International B.V.,  
Arnhem/Arnhem, NL**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,  
50667 Köln**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**BE, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IT, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**CAMERON, Colin, Northumberland NE43 7EN, GB;  
THOMAS, Anna, Chidlow, W.A. 6556, AU;  
FLETCHER, David, Ian, Jesmond, Newcastle upon  
Tyne NE2 2SQ, GB; NIEDOBA, Norbert, Stefan,  
Leazes Place, Durham DH1 1RE, GB; MARRION,  
Robert, Alastair, Near Morpeth, Northumberland  
NE61 3EQ, GB**

(54) Bezeichnung: **HÄRTBARE HARZZUSAMMENSETZUNGEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## Gebiet der Erfindung

**[0001]** Diese Erfindung bezieht sich auf bei Umgebungstemperatur härtbare Beschichtungszusammensetzungen, die ein Epoxyharz, ein aminfunktionelles Härtungsmittel und ein antikorrosives Pigment umfassen, auf die Verwendung der Beschichtungszusammensetzung und auf ein Verfahren zur Härtung der Zusammensetzungen.

## Technischer Hintergrund

**[0002]** Die Verwendung von heterocyclischen sekundären Aminen, wie Piperidin, Pyrrolidin, Aminoethylpiperazin oder Anabasin, als Härtungsmittel wird in dem Lehrbuch "Handbook of Epoxy Resins" von Lee und Neville, Verlag McGraw-Hill, 1967, diskutiert. Sie werden im Allgemeinen in kleinen Mengen verwendet, um hauptsächlich die Selbstkondensation von Epoxidgruppen zu fördern. Piperidin zum Beispiel wird üblicherweise in einer Menge von 5–7 Gew.-% verwendet, bezogen auf ein Epoxyharz, wie den Diglycidylether von Bisphenol A (DGEBA). Über 2,3-Bipiperidin wird von Forostyan et al. in *Plasticheskie Massy*, 1965(1), 16–17, beschrieben, dass es mit DGEBA in 2 Stunden bei 80°C für eine Härtung sorgt.

**[0003]** US-A-4,581,454 beschreibt Addukte von Aminohydrocarbylpiperazinen und Harnstoff, die als Härtungsmittel für Epoxyharze, insbesondere beim Reaktionsspritzguss, verwendet werden.

## Offenbarung der Erfindung

**[0004]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine bei Umgebungstemperatur härtbare Beschichtungszusammensetzung, umfassend:

- ein Epoxyharz;
- ein aminfunktionelles Härtungsmittel, das ein Material umfasst, welches im Mittel wenigstens 2,5 heterocyclische sekundäre Amingruppen pro Molekül enthält;
- ein antikorrosives Pigment; und
- 250 g/l oder weniger eines flüchtigen organischen Materials.

**[0005]** Unter einer "heterocyclischen sekundären Amingruppe" verstehen wir eine sekundäre Amingruppe, bei der das Aminstickstoffatom Teil eines heterocyclischen Rings ist.

**[0006]** Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der Beschichtungszusammensetzung, die dadurch gekennzeichnet ist, dass das Epoxyharz und die Verbindung, die die heterocyclischen sekundären Amingruppen enthält, zusammen auf ein Substrat aufgetragen und bei Umgebungstemperatur auf dem Substrat härten gelassen werden.

**[0007]** Die Umgebungstemperatur, bei der die Beschichtung gehärtet wird, liegt im Allgemeinen unter 40°C und häufig unter 25°C, und sie kann zum Beispiel auch unter 10°C oder sogar unter 0°C liegen und bis zu –20°C betragen. Bei diesen niedrigen Temperaturen härten die Epoxyharzzusammensetzungen der Erfindung schneller als bekannte Epoxyharzzusammensetzungen, wie solche, bei denen ein diprimäres Amin als Härtungsmittel verwendet wird. Wir glauben, dass die anfängliche Härtung des Epoxyharzes im Wesentlichen über eine Epoxid/Amin-Reaktion und nicht über eine Selbstkondensation von Epoxidgruppen erfolgt.

**[0008]** Das Epoxyharz der Zusammensetzung kann im Allgemeinen ein beliebiges der Epoxyharze sein, die in dem obigen Lehrbuch von Lee und Neville beschrieben sind, vorzugsweise ein Epoxyharz des Glycidyltyps, das Glycidylether- oder -estergruppen enthält. Das Epoxyharz kann zum Beispiel ein Glycidylether eines Bisphenols, wie DGEBA, sein oder kann ein kondensierter oder verlängerter Glycidylether eines Bisphenols sein. Solche Glycidylether, die von einem Bisphenol abgeleitet sind, haben im Allgemeinen eine Epoxyfunktionalität von 2 oder etwas weniger, zum Beispiel 1,5 bis 2. Das Epoxyharz kann alternativ dazu ein Glycidylether eines mehrwertigen Phenols sein, zum Beispiel ein Epoxynovolakharz oder ein aliphatischer oder cycloaliphatischer Di- oder Polyglycidylether. Beispiele für Epoxyharze, die Glycidylestergruppen enthalten, sind Homopolymere oder Copolymere eines Glycidylesters einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, wie Glycidylmethacrylat oder Glycidylacrylat, oder der Diglycidylester einer dimerisierten Fettsäure.

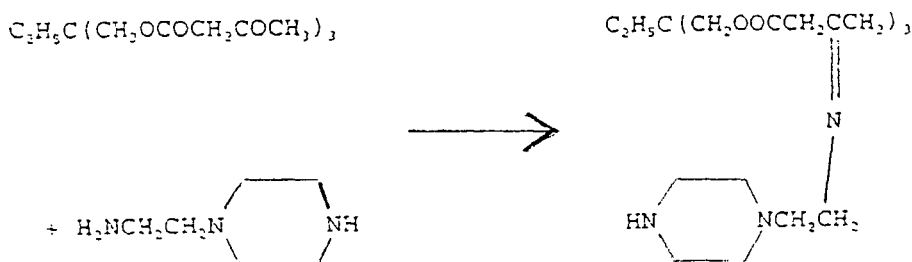
**[0009]** In den meisten Fällen enthält das Härtungsmittel vorzugsweise mehr als zwei, zum Beispiel wenigstens drei, heterocyclische sekundäre Amingruppen, obwohl auch Gemische aus einem Härtungsmittel mit we-

nigstens drei solchen Gruppen und einem Härtungsmittel mit wenigstens zwei, aber weniger als drei solchen Gruppen verwendet werden kann. Das Härtungsmittel enthält im Mittel wenigstens 2,5 heterocyclische sekundäre Amingruppen pro Molekül, zum Beispiel wenigstens 3 heterocyclische sekundäre Amingruppen pro Molekül. Die heterocyclischen sekundären Amingruppen können zum Beispiel Teil eines Heterocyclus sein, der 3 bis 12 Atome im Ring enthält, zum Beispiel ein gesättigter Heterocyclus, wie ein Piperidin-, Piperazin-, Pyrrolidin-, Azetidin-, Aziridin-, Imidazolidin-, Oxazolidin-, Thiazolidin- oder Homopiperazin(1,4-Diazacycloheptan)-Ring, ein ungesättigter Heterocyclus, wie ein Imidazolinring oder auch ein aromatischer Ring mit einer sekundären Amingruppe, wie Pyrrol oder Imidazol. Bei Ringen, die zwei Hetero-N-Atome enthalten, wie Piperazin oder Imidazolidin, ist es gewöhnlich bevorzugt, dass nur ein N-Atom in einem individuellen Ring als sekundäre Amingruppe vorhanden ist; der Ring kann über das andere N-Atom, zum Beispiel das andere N-Atom eines Piperazinrings, an den Rest des Härtungsmittelmoleküls gebunden sein.

**[0010]** Gemäß einem anderen Aspekt der Erfindung umfasst eine Beschichtungszusammensetzung, die bei Umgebungstemperaturen von 40°C oder weniger härtbar ist, ein Epoxyharz und ein aminfunktionelles Härtungsmittel und ist dadurch gekennzeichnet, dass das Härtungsmittel ein Material umfasst, welches wenigstens drei heterocyclische sekundäre Amingruppen enthält.

**[0011]** Das Härtungsmittel kann zum Beispiel das Reaktionsprodukt eines mit einer primären Aminogruppe substituierten heterocyclischen sekundären Amins mit einer Verbindung sein, die zwei oder mehr, vorzugsweise wenigstens drei, Gruppen enthält, die gegenüber primären Amingruppen reaktiv sind, aber gegenüber heterocyclischen sekundären Amingruppen im Wesentlichen unreaktiv sind. Das mit einer primären Aminogruppe substituierte heterocyclische sekundäre Amin kann zum Beispiel N-(2-Aminoethyl)piperazin, 2-(2-Aminoethyl)imidazolin, N-(3-Aminopropyl)piperazin, 4-(Aminomethyl)piperidin, 2-(Aminomethyl)piperidin, 3-(Aminomethyl)piperidin oder 3-Aminopyrrolidin oder ein substituiertes Derivat von einem der obigen, die zum Beispiel einen oder mehrere Alkyl- oder Alkoxy substituenten enthalten, sein. Die Gruppen, die gegenüber primären Amingruppen, aber nicht gegenüber heterocyclischen sekundären Amingruppen reaktiv sind, können zum Beispiel  $\beta$ -Dicarbonylgruppen sein, wie Acetoacetatgruppen und ähnliche  $\beta$ -Ketoestergruppen oder  $\beta$ -Diketongruppen, andere Aldehyd- oder Ketongruppen, zum Beispiel die Aldehydgruppen von Glutaraldehyd, terminale Harnstoffgruppen  $\text{-NHCONH}_2$  oder imidbildende Gruppen, wie cyclische Anhydride oder Halbestere von vic-Dicarbonylsäuregruppen, die cyclische Imide bilden können. Säuregruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen, und ihre Niederalkylester reagieren auch eher mit primären Amingruppen als mit heterocyclischen sekundären Amingruppen. Das Härtungsmittel kann alternativ dazu auch durch die Reaktion eines polyfunktionellen Reagens mit Pyridin, das mit einer reaktiven funktionellen Gruppe substituiert ist, und anschließende Hydrierung des Pyridinrings unter Bildung von sekundären Amingruppen gebildet werden.

**[0012]** Ein Di- oder Polyacetoessigsäureester kann zum Beispiel mit N-Aminoethylpiperazin oder einem anderen, mit einer primären Aminogruppe substituierten heterocyclischen sekundären Amin umgesetzt werden, wobei das heterocyclische sekundäre Amin über eine Imin- oder Enaminbindung an den Acetoessigsäureester bindet. Die Reaktion ist unten für Trimethylolpropantris(acetoacetat) gezeigt:

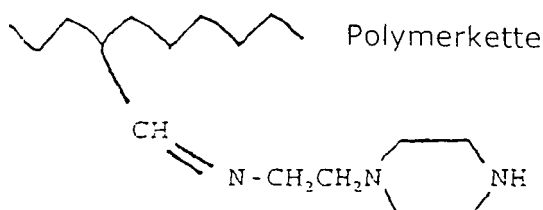


Trimethylolpropantris[(2-piperazinoethyl)-aminocrotonat] (kann in Ketimin- oder Enaminform vorliegen)

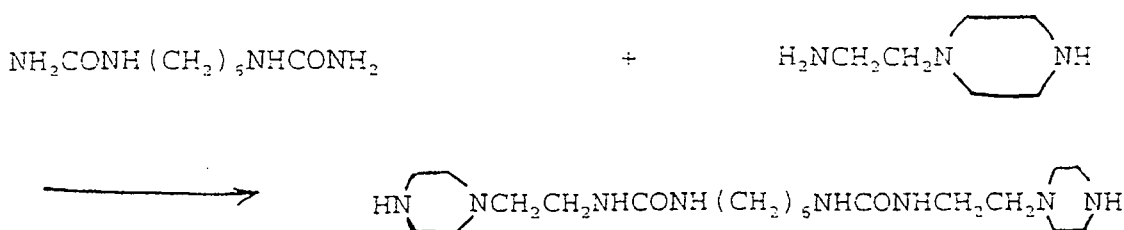
**[0013]** Trimethylolpropantris(acetoacetat) kann aus Trimethylolpropan und einem Niederalkylacetoacetat, wie t-Butylacetoacetat, unter Erhitzen und Umesterung hergestellt werden, wobei der flüchtige Alkohol, wie t-Butanol, durch Destillation entfernt wird. Poly(acetoessigsäure)ester können ähnlich gebildet werden aus anderen Polyolen, wie Pentaerythrit, 1,6-Hexandiol, Trimethylolethan oder Sorbit, oder hydroxyfunktionellen Polymeren, wie Acrylpolymeren mit seitenständigen Hydroxygruppen, zum Beispiel Homo- und Copolymeren von

2-Hydroxyethylacrylat oder -methacrylat, und Polyestern einschließlich hypervernetzten oder dendritischen Polymeren mit Oberflächenhydroxygruppen und 2,4,6-Tris(hydroxymethyl)phenol und anderen Verbindungen und Oligomeren, die durch Novolakkondensation eines gegebenenfalls substituierten Phenols und Formaldehyd gebildet werden.

**[0014]** Glutaraldehyd reagiert mit einem primären Amin unter Bildung einer Iminbindung mit anschließender Aldolkondensation der anderen Aldehydgruppe unter Bildung einer hydroxysubstituierten Polymerkette, vorausgesetzt, dass die Reaktion durchgeführt wird, ohne dass in irgendeinem Stadium ein wesentlicher molarer Überschuss an Glutaraldehyd gegenüber Amin vorliegt. Die hydroxysubstituierte Polymerkette kann eine weitere Dehydratisierung unter Bildung einer ungesättigten Polymerkette erfahren. Wenn Glutaraldehyd mit N-äthylpiperazin umgesetzt wird, entsteht ein Polymer mit seitenständigen Imingruppen der Formel:



**[0015]** Ein Di- oder Polyharnstoff kann mit N-Aminoethylpiperazin oder einem anderen, mit einer primären Aminogruppe substituierten heterocyclischen sekundären Amin umgesetzt werden, wobei das terminale  $\text{-NH}_2$  des Polyharnstoffs unter Eliminierung von Ammoniak ersetzt wird. Die Reaktion ist unten für Hexamethylen-diharnstoff gezeigt.



**[0016]** Di- und Polyharnstoffe, wie Hexamethylen-diharnstoff, können hergestellt werden, indem man ein Di- oder Polyamin, wie Hexamethylen-diamin, mit einem Überschuss an Harnstoff erhitzt. Die Aminogruppen des Di- oder Polyamins sind vorzugsweise primäre Aminogruppen, obwohl auch sekundäre Aminogruppen reagieren. Bei dem Di- oder Polyamin kann es sich zum Beispiel um Ethylendiamin, Diethylentriamin oder Tris(2-aminoethyl)amin handeln.

**[0017]** Beispiele für Verbindungen und Polymere, die Carbonsäure- und Niederalkylestergruppen, welche präferentiell mit primären Amingruppen reagieren, enthalten, sind Polyester mit terminalen Säure- oder Estergruppen, Acrylsäurepolymere oder Methyl- oder Ethylacrylatpolymere, Michael-Addukte eines ungesättigten Carbonsäureesters, wie Dimethylmaleat, mit einem Michael-Donor, wie einem Thiol oder einem Malon- oder Acetoessigsäureester, estersubstituierte Lactonreaktionsprodukte eines Epoxyharzes mit Dimethylmalonat oder von Dimerfettsäuren oder davon abgeleiteten säureterminierten niedrigschmelzenden Polyamiden. Die Niederalkylestergruppen sind Estergruppen eines niedersiedenden Alkohols, wie eines Alkohols mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl- oder Ethylestergruppen. Die Säure- oder Estergruppen reagieren mit primären Amingruppen unter Bildung von Amidbindungen.

**[0018]** Obwohl Carbonsäuregruppen präferentiell mit primären Amingruppen reagieren, reagieren sie unter zwingenderen Bedingungen auch mit heterocyclischen sekundären Amingruppen, und eine Verbindung oder ein Polymer mit wenigstens zwei heterocyclischen sekundären Amingruppen kann durch Reaktion einer Verbindung oder eines Polymers, zum Beispiel eines Copolymers von Acrylsäure mit einem oder mehreren Acryl- oder Methacrylsäureester-Monomeren, die wenigstens zwei Carbonsäuregruppen aufweisen, mit Piperazin gebildet werden. Das Piperazin reagiert vorwiegend unter Bildung eines Monoamids von jeder Piperazineinheit.

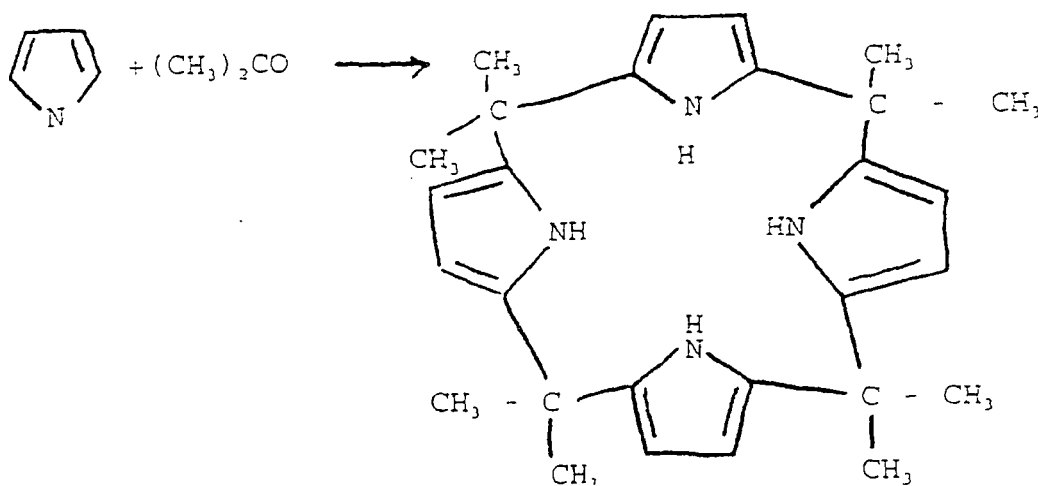
**[0019]** Das Härtungsmittel kann alternativ dazu auch das Produkt der Reaktion eines hydroxysubstituierten heterocyclischen sekundärenamins, wie N-(2-Hydroxyethyl)piperazin, mit einer Verbindung oder einem Polymer mit wenigstens zwei gegenüber Hydroxygruppen reaktiven Gruppen unter Bedingungen, bei denen das heterocyclische sekundäre Amin nicht reagiert, sein. Zum Beispiel kann Hydroxyethylpiperazin mit einem Po-

lyisocyanat unter Bildung eines Urethans umgesetzt werden, das wenigstens zwei sekundäre Piperazin-Amingruppen aufweist, wenn die Amingruppe zuerst durch Salzbildung mit einer starken Säure deaktiviert wird. Die Amingruppen müssen durch Entfernung der Säure reaktiviert werden, bevor das Reaktionsprodukt als Epoxy-Härtungsmittel verwendet wird.

**[0020]** Wenn man ein mit einer primären Aminogruppe substituiertes heterocyclisches sekundäres Amin, wie Aminoethylpiperazin, mit einem multifunktionellen cyclischen Anhydrid unter Bildung von Imidbindungen umsetzt, sollte darauf geachtet werden, eine Gelierung zu vermeiden. Das multifunktionelle cyclische Anhydrid kann zum Beispiel einer Ringöffnung mit einem Alkohol unter Bildung eines Halbesters unterzogen werden, der seinerseits beim Erhitzen Imidbindungen mit Aminoethylpiperazin bildet. Beispiele für multifunktionelle cyclische Anhydride sind Maleinsäureanhydrid-Polymere, zum Beispiel Copolymere mit Styrol oder mit einem  $\alpha$ -Olefin, wie 1-Octen, oder mit einem oder mehreren Acryl- oder Methacrylsäureester-Monomeren. Itaconsäureanhydrid-Polymere können aus Itaconsäure gebildet werden, wie es in GB-A-2137637 beschrieben ist.

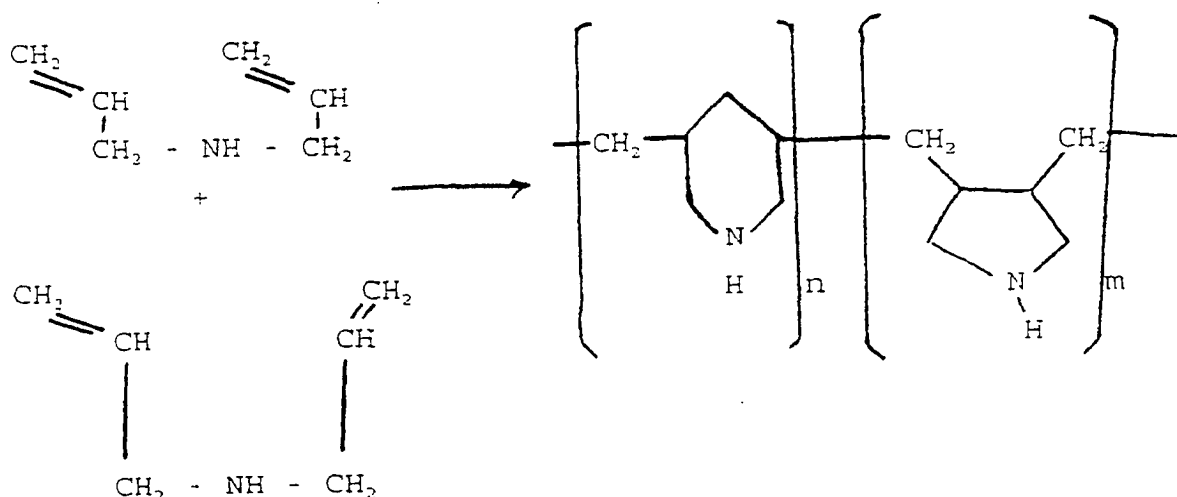
**[0021]** Das Härtungsmittel kann ein Polymer oder Oligomer sein, das sekundäre Amingruppen enthaltende heterocyclische Ringe enthält, die entweder seitenständig an eine Polymerkette gebunden oder als Glieder in eine Polymerkette eingebunden sind. Beispiele für heterocyclische Ringe, die seitenständig an eine Polymerkette gebunden sind, sind oben beschrieben. Weitere Beispiele können durch Hydrierung eines Polymers, das Pyridingruppen enthält, wie Polyvinylpyridin, abgeleitet sein. Ein weiteres Beispiel ist ein Siloxanpolymer, das Pyridingruppen enthält, die durch Reaktion von Vinylpyridin mit einem Polymer, das Si-H-Gruppen enthält, zum Beispiel einem Polymethylhydrogensiloxan, in Gegenwart eines Hydrosilylierungskatalysators, wie einer Platinverbindung, gebildet werden können. Verbindungen und Polymere, die 3 oder mehr Pyridingruppen enthalten, können durch Reaktion von Vinylpyridin mit einem Polythiol, wie Pentaerythritetra(3-mercaptopropionat), gebildet werden. 4-Aminopyridin kann mit Di- oder Polysäure unter Bildung eines Di- oder Polyamids, das Pyridingruppen enthält, oder mit einem Diacrylat unter Bildung eines Michael-Addukts, das Pyridingruppen enthält, oder mit einem Diepoxid unter Bildung eines Addukts, das Pyridingruppen enthält, umgesetzt werden. Jedes dieser Materialien kann wie Terpyridin unter Bildung eines Polypiperidins hydriert werden. Analoge Polymere und Oligomere, die fünfgliedrige sekundär-Amin-Heterocyclen enthalten, können aus 2- oder 3-Vinylpyrrol oder Vinylimidazol mit anschließender Hydrierung gebildet werden.

**[0022]** Polymere und Oligomere, die Pyrrolidingruppen enthalten, können durch Reduktion von Maleimid- oder Succinimidgruppen mit Lithiumaluminiumhydrid hergestellt werden. Ein Additions-copolymer von Maleimid (gebildet entweder durch Polymerisation von Maleimid oder durch Polymerisation von Maleinsäureanhydrid und anschließende Reaktion mit Ammoniak) kann zu einem Polymer reduziert werden, das Pyrrolidingruppen enthält, die als Glieder in einer Polymerkette eingebunden sind. Ein maleinisiertes Polymer oder maleinisiertes Polyen, zum Beispiel Polybutadien, das durch Reaktion mit Maleinsäureanhydrid maleinisiert ist, oder ein Itaconsäureanhydrid-Polymer kann mit Ammoniak unter Bildung von Maleinimidgruppen umgesetzt werden, die zu Pyrrolidingruppen reduziert werden können. Das Polyen kann zum Beispiel ein cyclisches Polyen, wie Cyclododecatrien, sein. Ein cyclisches Oligomer, das Pyrrolidingruppen enthält, kann alternativ dazu auch durch Hydrierung eines Makrocyclus, der Pyrrolgruppen enthält, zum Beispiel eines Aceton-Pyrrol-Reaktionsprodukts, hergestellt werden.



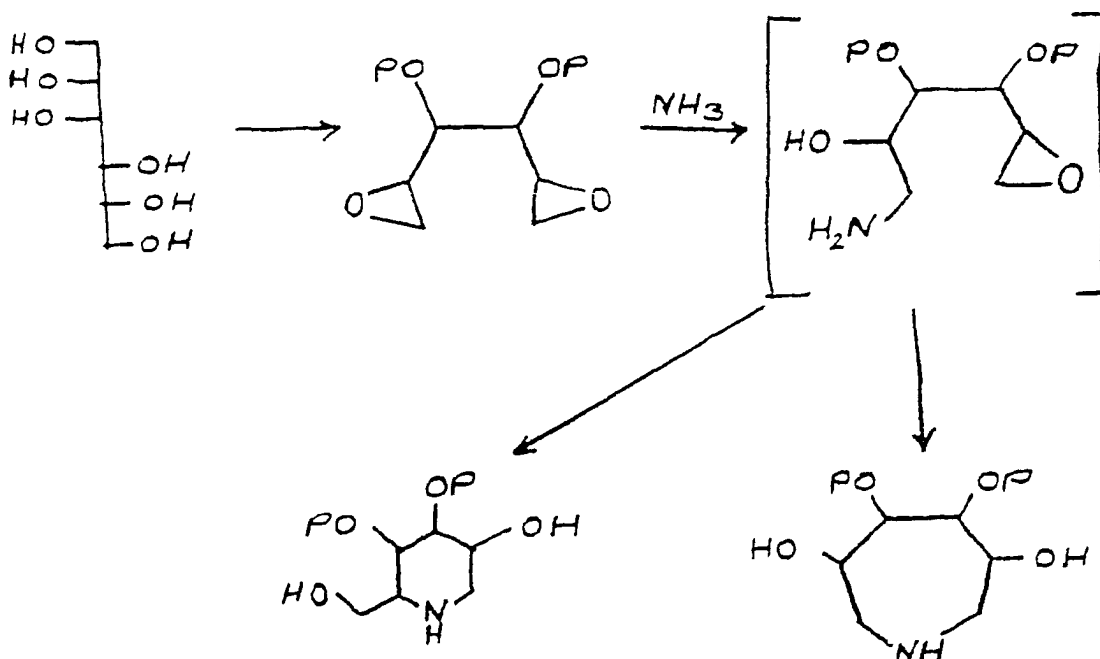
**[0023]** Dieses kann unter Bildung eines als Härtungsmittel geeigneten Tetrapyrrolidins hydriert werden.

**[0024]** Ein Polymer, das Piperidin- und/oder Pyrrolidingruppen in der Polymerkette enthält, kann durch die radikalisch gestartete Cyclopolymerisation von Diallylamin hergestellt werden.



**[0025]** Epoxyharze härten mit dem Cyclopolydiallylamin-Polymerisationsprodukt besonders schnell. Dies kann für ein Beschichtungs- oder Dichtungsmittel, das bei besonders niedriger Temperatur härten muss, wertvoll sein. Das Cyclopolydiallylamin kann vor der Härtingsreaktion mit einem Epoxyharz partiell mit einem monofunktionellen Reagens, wie einem Epoxid oder Acrylat, umgesetzt werden, um seine Reaktivität zu reduzieren.

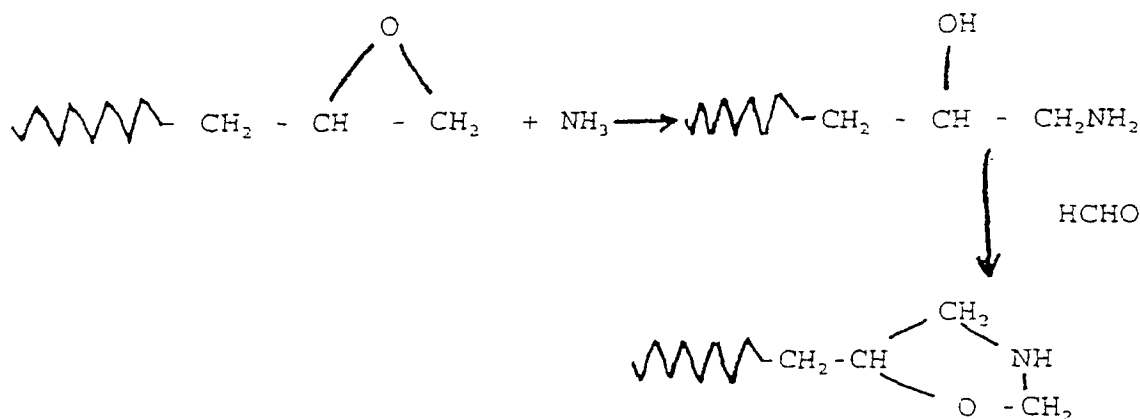
**[0026]** Heterocyclische Amine können alternativ dazu auch durch die Reaktion von Ammoniak mit 1,2,5,6-Diepxiden gebildet werden. Die Diepoxide können zum Beispiel von einem Zuckeralkohol, wie D-Mannit, abgeleitet sein, wie von L. Poitout et al. in Tet. Lett. 35, 3293 (1994), beschrieben ist. Heterocyclische sekundäre Amine werden so gebildet, wie es unten gezeigt ist:



P = Schutzgruppe

**[0027]** Die Reaktion des Diepoxids mit Ammoniak führt zur Ringöffnung eines der Epoxide und anschließendem spontanem intramolekularem Ringschluss unter Bildung des Piperidins und/oder Azepins. Die zentralen Hydroxygruppen können zum Beispiel durch vorherige Reaktion mit Isocyanatgruppen verwendet werden, um das Piperidin und/oder Azepin mit einer geeigneten Kerneinheit zu verknüpfen, was Multifunktionalität ergibt. Das Diepoxid kann alternativ dazu auch von einem Polydien, zum Beispiel von 1,2- oder 1,4-Polybutadien, abgeleitet sein.

**[0028]** Ein Härtungsmittel, das Oxazolidingruppen enthält, kann aus einem Polyepoxid durch Reaktion mit Ammoniak und anschließender Reaktion mit Formaldehyd hergestellt werden, wie es unten für eine der Epoxidgruppen gezeigt ist:



**[0029]** Das Härtungsmittel kann einen einfachen Di(sekundär-Amin-Heterocyclus), wie 1,3-Bis(4-piperidino)propan oder das 1:2-molare Addukt von Harnstoff und N-(2-Aminoethyl)piperazin, umfassen.



**[0030]** Im Allgemeinen haben diese Härtungsmittel den Nachteil, dass sie nur difunktionell sind und häufig Feststoffe sind, die schwierig in Härtungszusammensetzungen einzumischen sind. Sie werden vorzugsweise nicht als einziges Amin-Härtungsmittel für Epoxyharze mit einer mittleren Epoxid-Funktionalität von 2 oder weniger verwendet. Sie können vorteilhafterweise im Gemisch mit anderen heterocyclischen sekundär-Amin-Härtungsmitteln mit einer Funktionalität von mehr als 2, insbesondere flüssigen Oligomeren und Polymeren, verwendet werden. Die Di(sekundär-Amin-Heterocyclus)-Härtungsmittel können ebenfalls als Härtungsmittel für Epoxyharze mit höherer Funktionalität, wie Glycidylacrylat- oder -methacrylat-Polymere oder Epoxy-Novolakharze, verwendet werden. Die Di(sekundär-Amin-Heterocyclus)-Verbindungen können alternativ mit einem Polymer umgesetzt werden, so dass ein polymeres Härtungsmittel entsteht, das mit heterocyclischen sekundären Amingruppen terminiert ist, zum Beispiel kann 1,3-Bis(4-piperidino)propan mit einem Polyepoxid in einem Verhältnis von wenigstens zwei Piperidingruppen pro Epoxygruppe unter Bildung eines Härtungsmittels umgesetzt werden.

**[0031]** Wenn das Härtungsmittel und das Epoxyharz unter Bildung einer Beschichtungszusammensetzung miteinander gemischt werden, werden das Härtungsmittel und das Epoxyharz gewöhnlich in solchen Mengen verwendet, dass die Zusammensetzung wenigstens 0,5 heterocyclische sekundäre Amingruppen pro Epoxidgruppe enthält, obwohl auch kleinere Mengen Amin verwendet werden können, wenn das Epoxyharz viele Epoxygruppen enthält, zum Beispiel ein Glycidylacrylat- oder -methacrylat-Polymer. Die Zusammensetzung enthält vorzugsweise wenigstens 0,6 bis zu 1,5 oder 2,0 heterocyclische sekundäre Amingruppen pro Epoxidgruppe, obwohl auch größere Mengen des Härtungsmittels verwendet werden können, wenn es viele heterocyclische sekundäre Amingruppen enthält.

**[0032]** Das Härtungsmittel gemäß der Erfindung kann ein Gemisch von verschiedenen heterocyclischen sekundären Aminen umfassen. Das gesamte vorhandene Härtungsmittel weist im Mittel wenigstens 2,5 heterocyclische sekundäre Amingruppen pro Molekül auf.

**[0033]** Ein Härtungsmittel, das heterocyclische sekundäre Amingruppen enthält, kann auch in Verbindung mit einem anderen Härtungsmittel für das Epoxyharz, wie einem primären Amin, verwendet werden. Beispiele für solche primären Amine sind 1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexan, m-Xylylendiamin, Isophorondiamin, Bis-(4-aminophenyl)methan und Bis(4-aminocyclohexyl)methan oder sogar ein einfaches primäres Monoamin, wie n-Hexylamin, n-Octylamin oder Benzylamin. Vorzugsweise macht das andere Härtungsmittel nicht mehr als 50 Prozent des Gesamtaminstickstoffs des Härtungsmittels aus.

**[0034]** Die Zusammensetzungen der Erfindung werden als Beschichtungen verwendet und eignen sich insbesondere für die Härtung bei Umgebungstemperatur, zum Beispiel unter 40°C und insbesondere unter 25°C und einschließlich kalter Klimate, wo die Umgebungstemperatur unter 10°C oder sogar unter 0°C liegt und bis

zu  $-10^{\circ}\text{C}$  oder  $-20^{\circ}\text{C}$  beträgt. Die Zusammensetzungen der Erfindung härten schneller als Epoxyharzzusammensetzungen auf der Basis von herkömmlichen primär-Amin-Härtungsmitteln, zum Beispiel härten sie bei  $10-20^{\circ}\text{C}$  zwei- bis zehnmal schneller als ähnliche Zusammensetzungen auf der Basis von Bis-(aminomethyl)cyclohexan als Härtungsmittel. Die Zusammensetzungen der Erfindung können bei einer sprühfähigen Viskosität mit einem hohen Feststoffgehalt (250 g/l oder weniger an flüchtigem organischem Material) hergestellt werden. Trotz der Tendenz von Beschichtungen mit hohem Feststoffgehalt, langsamer zu härten, können Beschichtungen gemäß der Erfindung schneller härten als herkömmliche amingehärtete Epoxybeschichtungen mit höherem Lösungsmittelgehalt. Die gemäß ASTM E698-79 gemessene Reaktionsgeschwindigkeit von Zusammensetzungen gemäß der Erfindung ist etwa achtmal so hoch wie die von Epoxyharzen, die durch ein hydriertes Aralkyl-primäres-Diamin gehärtet werden.

**[0035]** Die Zusammensetzungen der Erfindung können zum Beispiel als Grundierungszusammensetzungen verwendet werden, die auf Stahl, der beim Schiffsbau verwendet wird, oder Baustahl, der in Gebäuden, an Brücken oder Bohrinseln verwendet wird, aufgetragen werden. Solche Zusammensetzungen müssen im Allgemeinen bei Umgebungstemperatur gehärtet werden. Das Epoxyharz und das Härtungsmittel werden im Allgemeinen getrennt gelagert und erst kurz bevor der Auftragung als Beschichtung auf das Substrat miteinander gemischt, zum Beispiel 10 Minuten bis 2 Stunden vor der Auftragung, oder sie können bei der Auftragung in einem Zwei-Komponenten-Sprühsystem gemischt und zusammen aufgetragen werden. Die Beschichtungen härten im Allgemeinen ausreichend schnell bei  $10^{\circ}\text{C}$  (häufig bei  $0^{\circ}\text{C}$ ), so dass man 24 Stunden nach der Auftragung, gewöhnlich 8 Stunden nach der Auftragung, auf einem 200- $\mu\text{m}$ -Film laufen kann, ohne den Film einzudrücken.

**[0036]** Die Zusammensetzungen können gegebenenfalls Verbindungen enthalten, die bekanntermaßen die Epoxy-Amin-Reaktion beschleunigen, wenn man eine noch schnellere Härtung wünscht. Viele Additive, die als Härtungsbeschleuniger getestet wurden, zum Beispiel Lewis-Säuren, sind in der Liste beschrieben, die von Inoue in den Proceedings of the 21st Japan Congress on Materials Research, Seite 251 (1979), zusammengestellt wurden. Wasserstoffbrücken-Donormaterialien, wie Alkohole, Phenole und Säuren, beschleunigen die Härtung. Ein häufiges Beispiel ist 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol. Metallsalzkatalysatoren, wie Calciumnitrat, können alternativ verwendet werden.

**[0037]** Die Beschichtung enthält ein antikorrosives Pigment, wie metallisches Zink, Zinkphosphat, Wollastonit oder ein Chromat, Molybdat oder Phosphonat, ein Sperrpigment, wie glimmerartiges Eisenoxid, Glasflocken, Aluminiumflocken oder Glimmer, und/oder ein Füllstoffpigment, wie Eisenoxid, Baryte, Talk, Calciumcarbonat oder Titandioxid. Die Beschichtungen können auch andere Beschichtungsadditive, wie ein Netzmittel, Thixotropiermittel, reaktives Verdünnungsmittel, zum Beispiel ein Monoepoxid, einen Fließverbesserer, ein Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel, enthalten. Dichtungszusammensetzungen enthalten im Allgemeinen einen Füllstoff und/oder ein Pigment, wie die oben aufgeführten, und Dichtungs- oder Kleberzusammensetzungen können Additive, wie solche, die für Beschichtungszusammensetzungen aufgeführt sind, enthalten. Die Pigmente und anderen Additive können mit dem Epoxyharz oder mit dem Härtungsmittel oder mit beiden gemischt und gelagert werden.

**[0038]** Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele erläutert, in denen Prozente Gewichtsprozent sind, wenn nichts anderes angegeben ist.

#### Beispiel 1

##### 1(a) Herstellung von Härtungsmittel

**[0039]** 77,4 g (0,6 mol) N-Aminoethylpiperazin wurden zu 77,2 g (0,2 mol) Trimethylolpropantris(acetoacetat) in einem Buchi-Kolben gegeben und 1 Stunde lang bei  $80^{\circ}\text{C}$  rotieren gelassen, bevor im Vakuum abgezogen wurde. Es wurden 5,4 g Wasser entfernt, so dass 150 g Trimethylolpropantris(2-piperazinoethyl)aminocrotonat als sehr viskoses gelbes Öl zurückblieben.

##### 1(b) Herstellung der Beschichtung

**[0040]** 100 Gewichtsteile Trimethylolpropantris(2-piperazinoethyl)aminocrotonat und 80 Gewichtsteile Epoxyharz des DGEBA-Typs mit einem Äquivalentgewicht von 185 wurden in 75 Gewichtsteilen Xylol/25 Gewichtsteilen Butanol gelöst, wobei eine Beschichtungszusammensetzung mit einem Verhältnis von Piperazinoethyl- zu Epoxidgruppen von 0,97:1 entstand. Wenn diese Beschichtung in einer Nassdicke von 200  $\mu\text{m}$  (130  $\mu\text{m}$  Trockendicke) bei einer Umgebungstemperatur von  $23^{\circ}\text{C}$  auf eine Glasplatte aufgetragen wurde, här-



tete sie über Nacht zu einer kratzfesten Beschichtung aus.

**[0041]** Diese Beschichtungszusammensetzung konnte mit antikorrosivem Pigment in einer Pigmentvolumenkonzentration von 35% pigmentiert werden, wobei eine bei Umgebungstemperatur härtbare Grundierung für Stahl entstand.

#### Beispiel 2

**[0042]** Eine Epoxyharz-Lackbasis wurde aus den folgenden Bestandteilen hergestellt:

Flüssiges Epoxyharz des DGEBA-Typs	45,25 g
Lösungsmittel (Xylol, Benzylalkohol, Methoxypropanol)	12,19 g
Kohlenwasserstoffharz-Weichmacher	3,80 g
Pigmente und Füllstoffe (Talk, Baryte, gelbes Eisenoxid)	37,72 g
Modifiziertes hydriertes Ricinusöl als Thixotropiermittel	1,04 g

**[0043]** 57,38 g Trimethylolpropantris(2-piperazinoethyl)aminocrotonat wurden in 30 g Xylol/10 g Butanol gelöst und mit 4,28 g Kohlenwasserstoffharz-Weichmacher und dann mit der obigen Lackbasis gemischt.

**[0044]** Der resultierende Lack wurde in einer Trockenfilmdicke von 400 µm auf Stahlbleche aufgetragen und bei 0°C trocknen gelassen. Der Lack war nach 5,5 Stunden handtrocken, nach 26,5 Stunden durchgetrocknet und nach 53 Stunden trocken genug, um darauf zu gehen, ohne den Lackfilm einzudrücken.

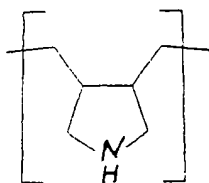
**[0045]** Wenn zum Vergleich ein Lack mit einem ähnlichen Tg und Aminwasserstoff- zu Epoxidverhältnis aus derselben Lackbasis mit 18,75 g Xylol, 6,25 g Butanol und 12,23 g des primär-Amin-Härtungsmittels  $H_2N(CH_2)_3O(CH_2)_4O(CH_2)_3NH_2$  hergestellt wurde, war der 400 µm dicke Lackfilm nach 6,5 Stunden noch nicht handtrocken (er wurde über nacht handtrocken) und nach 53 Stunden noch nicht durchgetrocknet.

#### Beispiel 3

**[0046]** Diallylamin (110 g), Wasser (200 g) und konzentrierte Salzsäure (140 g) wurden vorsichtig miteinander gemischt und 2 Stunden lang von Stickstoff durchströmt. Bisazoamidinopropyl-Hydrochlorid (2 g) wurde hinzugefügt, und das Durchströmen wurde noch 30 Minuten lang fortgesetzt. Ein partielles Vakuum wurde an den Kolben angelegt, und er wurde in einen auf 60°C temperierten Ofen gestellt und drei Tage lang dort gelassen.

**[0047]** Kaliumhydroxid (84 g) wurde portionsweise unter Kühlung hinzugefügt. Das Wasser wurde verdampft, was ein krustiges Produkt ergab, das mit Butanol (100 g) digeriert, filtriert und eingedampft wurde, was ein lederartig gelbes Material (60 g) ergab. Es wurde als 45%ige Lösung in Butanol verwendet.

**[0048]** Durch NMR-Spektroskopie konnte keine restliche Ungesättigtheit nachgewiesen werden. Die Spektren standen mit einer vorwiegend fünfgliedrigen Ringstruktur im Einklang:



**[0049]** Die Glasübergangstemperatur des Polymers betrug -53°C (durch DSC). Eine Gelpermeationschromatographie des derivatisierten Produkts, das durch Umsetzen des Cyclopolymeres mit überschüssigem Butylacrylat hergestellt wurde, ergab bei Verwendung von Polystyrolstandards vergleichbare Molekulargewichte,  $M_n = 6000$ ,  $M_w = 20\,500$ .

**[0050]** Gemische des Cyclopolydiallylamin-Polymerisationsprodukts mit Epoxyharzen gelierten äußerst schnell. Ein Gemisch von Cyclopolymerlösung (2,16 g, 0,01 mol), des flüssigen Epoxyharzes des DGEBA-Typs "Epikote 828" (0,57 g; 0,003 mol) und des monofunktionellen Epoxids "Cardura E10" (1,75 g, 0,007 mol) gelierte innerhalb von 15 Minuten. Der Film auf Glas blieb nach 56 Stunden Härtung bei Raumtemperatur

von 200 Aceton-Doppelreibvorgängen völlig unbeeinflusst.

#### Beispiel 4

**[0051]** Aminoethylpiperazin (AEP) (12,9 g, 0,1 mol) wurde in Wasser (40 g) gelöst, und 25% wässriger Glutaraldehyd (40 g, 0,1 mol) wurden hinzugetropft. Das Gemisch blieb bis zum Ende des Vorgangs, als das Amin aufgebraucht war und sich eine kleine Menge Gel abtrennte, homogen. Das Gel wurde abfiltriert, das Wasser wurde durch Rotationsverdampfen entfernt, und der Rückstand wurde in Butanol gelöst, was eine Lösung mit einem NVC (Gehalt an nichtflüchtigen Bestandteilen) von 46,5% ergab. Eine GPC des Produkts ergab ein Vergleich- $M_n$  von 1500.

**[0052]** Epikote 828 (3,74 g, 0,02 mol), die Lösung des Reaktionsprodukts (3,3 g, 0,02 mol), Xylol (1,0 g) und Butanol (1,0 g) wurden miteinander gemischt. Die Lösung wurde nach etwa 15 Minuten klar, und nach 20 Minuten begann sie zu gelieren. Ein auf Glas gegossener Film war nach 72 Stunden Härtung bei Raumtemperatur hart und glänzend und blieb von 200 Aceton-Doppelreibvorgängen völlig unbeeinflusst.

#### Beispiel 5

**[0053]** Dimethylmaleat (14,4 g, 0,1 mol), Ethandithiol (4,7 g, 0,05 mol), Xylol (45 g) und "DMP 30" (2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol-Katalysator) wurden 2 Stunden lang miteinander gewärmt, bis im Infrarotspektrum keine C=C-Bande mehr nachgewiesen werden konnte. AEP (25,8 g, 0,2 mol) wurde hinzugefügt, und das Gemisch wurde 4 Stunden lang unter partiellen Destillationsbedingungen zum Sieden gebracht. 5,9 g der erwarteten 6,4 g Methanol wurden gewonnen. Rotationsverdampfen ergab 42 g eines bernsteinfarbenen Gummis, das in Butanol gelöst wurde, was eine Lösung mit einem NVC von 55,9% ergab. Infrarotspektroskopie zeigte ein starkes Amidsignal bei  $1651\text{ cm}^{-1}$  und eine Spur von Ester bei  $1725\text{ cm}^{-1}$ . NMR zeigte, dass das AEP vorwiegend über seine primäre Seitenketten-Amingruppe gebunden war.

#### Beispiel 6

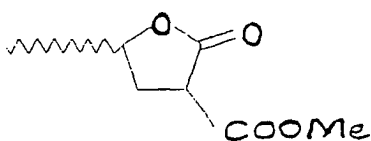
**[0054]** Dimethylmaleat (7,2 g, 0,05 mol), Dimethylmalonat (6,6 g, 0,05 mol) und eine 1 M Lösung von Natriummethoxid in Methanol (0,5 g, 0,0005 mol) wurden 2 Stunden lang auf  $100^\circ\text{C}$  gehalten. AEP (25,8 g, 0,2 mol) und Xylol (40 g) wurden hinzugefügt, und das Gemisch wurde 8 Stunden lang am Rückfluss gehalten. Abziehen im Vakuum ergab 39 g eines bernsteinfarbenen Öls, das ohne Verdünnung verwendet werden konnte, obwohl es über mehrere Wochen hinweg zu einem Wachs aushärtete. Infrarotspektroskopie zeigte in der ersten Stufe die Anwesenheit von Estergruppen und die Abwesenheit von Ungesättigtheit. In der zweiten Stufe wurden Amid ( $1655\text{ cm}^{-1}$ ) und etwas Imid ( $1696, 1772\text{ cm}^{-1}$ ) nachgewiesen.

#### Beispiel 7

##### Epoxy-malonat-Reaktionsprodukt:

**[0055]** Natriummetall (3,45 g, 0,15 mol) wurde in Ethanol (100 g) gelöst. Dimethylmalonat (21,78 g, 0,615 mol) wurde über 15 Minuten hinweg hinzugetropft. Epikote 828 (28,05 g, 0,15 Äquiv.), gelöst in Toluol (30 g), wurde über 30 Minuten hinweg hinzugetropft. Am Ende war die Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  auf  $30^\circ\text{C}$  gestiegen. Nach 2 Stunden trennte sich eine viskose Masse ab. Weiteres Toluol (45 g) wurde hinzugefügt, und es wurde erwärmt, um die Masse zu dispergieren. Eisessig (13,5 g, 0,225 mol) wurde hinzugefügt, und das Reaktionsprodukt wurde zwischen Wasser (200 g) und weiterem Toluol (100 g) ausgeschüttelt. Die organische Fraktion wurde abgetrennt und mit Wasser (50 g) gewaschen.

**[0056]** Abziehen im Vakuum ergab 46,3 g eines klaren, fast farblosen, viskosen Öls. IR zeigte zwei gleich große scharfe Banden bei  $1736$  und  $1780\text{ cm}^{-1}$ , was eine erhebliche Umsetzung von Epoxygruppen zu Lactongruppen der Formel



vermuten ließ. Das NMR-Spektrum stand mit der Bildung von etwa 80% des möglichen Lactons im Einklang.

## Stufe 2: Herstellung von heterocyclischem sekundärem Amin

**[0057]** Produkt der ersten Stufe (14,35 g), Aminoethylpiperazin (12,9 g) und Xylol (25 g) wurden miteinander gemischt und 3 Stunden lang auf Rückflusstemperatur gehalten. Die Lactonsignale im Infrarotspektrum verschwanden schnell, gefolgt von den Estersignalen. Ein neues Amidsignal trat bei  $1664\text{ cm}^{-1}$  auf, was darauf hinwies, dass sowohl die Lacton- als auch die Estergruppen in Amid umgewandelt worden waren. Abziehen im Vakuum ergab eine steife bernsteinfarbene Flüssigkeit (28,4 g), die in Butanol gelöst wurde, was eine Lösung mit 48,7% NVC ergab.

## Beispiel 8

**[0058]** Produkt der ersten Stufe von Beispiel 7 (14,35 g, 0,05 mol) wurde mit Dimethylmaleat (7,2 g, 0,05 mol) gemischt, und 1 M Natriummethoxid in Methanol (0,5 g, 0,0005 mol) wurde hinzugefügt. Das Gemisch wurde 3 Stunden lang auf  $60\text{--}68^\circ\text{C}$  gehalten und wurde sehr viskos. Xylol (20 g) und AEP (25,8 g, 0,2 mol) wurden hinzugefügt, und es wurde mit dem Erhitzen begonnen. Innerhalb von 1 Stunde wurden große Amid- ( $1656\text{ cm}^{-1}$ ) und Imidsignale ( $1700, 1776\text{ cm}^{-1}$ ) sichtbar, und die Lacton- und Estersignale waren fast vollständig entfernt. Die Verarbeitung wurde weitere 2 Stunden mit wenig Veränderung fortgesetzt.

**[0059]** Die Bildung von Imid unter solchen milden Bedingungen war eine Überraschung und war möglicherweise auf die Anwesenheit einer geminal substituierten Vorstufe zurückzuführen. Soweit Imid gebildet wurde, waren bis zu 25% des AEP unverbraucht und blieben frei im Reaktionsprodukt.

## Beispiele 5 bis 8 – Beschichtungszusammensetzungen

**[0060]** Die in den Beispielen 5 bis 8 hergestellten Lösungen des polyfunktionellen heterocyclischen sekundären Amins wurden mit Epikote 828 in einer stöchiometrischen Menge auf der Basis der nominellen Aminfunktionalität gemischt, wobei klare Beschichtungszusammensetzungen entstanden. Die Zusammensetzungen wurden auf Glas gegossen und bei Umgebungstemperatur härten gelassen. Die Gelzeit wurde notiert, und die Lösungsmittelbeständigkeit wurde gemessen (mittels Aceton-Doppelreibvorgängen, denen nach einer angegebenen Härtingszeit bei Umgebungstemperatur ohne Spuren widerstanden wurde). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Nominelle Funktionalität des Amins	Äquivalentgewicht des Amins	Gew.-% Feststoffe in der Zusammensetzung	Gelzeit	Lösungsmittelbeständigkeit
5	4	192,5	69,9%	3 h	100 (24 h)
6	4	166	65,4	4	100 (24 h)
7	4	256,5	62,3	1,75	200 (72 h)
8	8**	205	63,5	0,75	200 (16 h)

\*\* Wegen Imidbildung Funktionalität näher bei 6, mit etwas freiem AEP.

## Beispiel 9

**[0061]** Maleinsäureanhydrid (44,3 g, 0,45 mol), Butylacetat (100 g) und "Luperox 575" (tert-Amylperoxy-2-ethylhexanoat, 2,0 g) wurden miteinander gemischt und während 2 Stunden in unter Rückfluss befindliches Oct-1-en (60 g, 0,54 mol) gegeben. Nach 3 Stunden unter Rückfluss wurde eine weitere Portion (0,2 g) "Luperox" hinzugefügt. Nach einer weiteren Stunde unter Rückfluss wurde das Gemisch im Vakuum abgezogen, und das viskose Produkt wurde in Xylol gelöst, wobei man eine Lösung mit 42,2% NVC erhielt. Das Molekulargewicht des entstandenen Polyanhydrids wurde durch GPC relativ zu Polystyrolstandards als  $M_n$  2600,  $M_w$  5780 gemessen.

**[0062]** Die obige Lösung (49,8 g, 0,1 Äquivalente), Isopropanol (50 g) und Triethylamin (0,15 g) wurden zusammen 10 Stunden lang am Rückfluss gehalten, und in diesem Stadium waren die Anhydridsignale im Infra-

rotspektrum auf vernachlässigbare Intensität reduziert. AEP (12,9 g, 0,1 mol) wurde hinzugefügt, und die Destillation wurde begonnen, mit fortschreitender Zugabe von Xylol, bis eine Rückflusstemperatur von 140°C erreicht wurde. Nach 12 Stunden unter Rückfluss waren die Imidsignale (1699, 1775 cm<sup>-1</sup>) intensiv und die Amidsignale (1638 cm<sup>-1</sup>) schwach geworden. Eine flüssige Lösung mit einem Gehalt an nichtflüchtigen Stoffen von 33,0% resultierte.

#### Beispiel 10

**[0063]** Ein Styrol-Maleinanhydrid-Copolymer mit einem Äquivalentgewicht pro Anhydridgruppe von 224 (22,4 g, 0,1 Äquiv.) wurde in Xylol (50 g), Isopropanol (18 g) und Triethylamin (2,0 g) gelöst. Nach 3½ Stunden unter Rückfluss war das Anhydridsignal vernachlässigbar geworden. Aminoethylpiperazin (12,9 g, 0,1 mol) wurde hinzugefügt, und dann wurden weitere 20 g Xylol hinzugefügt, um die Fluidität wiederherzustellen. Nach 10½ Stunden Destillation und Entfernung der flüchtigen Lösungsmittel wurde ein festes Produkt durch Filtration gewonnen und in Butanol gelöst, was eine Lösung mit einem Gehalt an nichtflüchtigen Stoffen von 27,5% ergab, die starke Imidsignale (1697, 1768 cm<sup>-1</sup>) zeigte.

#### Beispiel 11

**[0064]** Ein Gemisch von Vinylneodecanoat ("Veova 10", Shell, 66,9 g, 0,338 Äquiv.), Xylol (30 g) und tert-är-Butylperoxid (2,0 g) wurde über 2 Stunden hinweg in unter Rückfluss befindliches Xylol (70 g) und Maleinsäureanhydrid (33,1 g, 0,338 mol) laufen gelassen. Nach 3 Stunden wurde tert-Butylperoxid (0,2 g) hinzugefügt, und der Rückfluss wurde eine weitere Stunde lang aufrechterhalten. Abziehen im Vakuum ergab 108 g eines goldenen glasartigen Feststoffs, der Anhydrid- (1786, 1863 cm<sup>-1</sup>) und Estersignale (1729 cm<sup>-1</sup>) im Infrarotspektrum zeigte und Mn 750, Mw 790 aufwies.

**[0065]** Dieses Polyanhydrid (16,0 g, 0,05 Äquiv.), Isopropanol (12 g, 0,2 mol), Xylol (20 g) und Triethylamin (0,15 g) wurden miteinander gemischt, und mit Rückfluss wurde begonnen. Das Reaktionsgemisch nahm eine intensive Purpurfarbe an. Nach 6 Stunden unter Rückfluss waren die Anhydridsignale vernachlässigbar, und Ester- und Säurebanden bei 1730 bzw. 1704 cm<sup>-1</sup> waren vorherrschend. Aminoethylpiperazin (6,45 g, 0,05 mol) wurde hinzugefügt, und mit der Destillation wurde begonnen. Nach 13 Stunden bei 140°C zeigte die Infrarotspektroskopie ein starkes Signal bei 1700 cm<sup>-1</sup>. Abziehen im Vakuum ergab eine schwarze Flüssigkeit, die in Butanol gelöst wurde, was eine Lösung mit 45,8% NVC ergab.

#### Beispiel 12

**[0066]** Ein Gemisch von Vinylneodecanoat (63,9 g, 0,323 Äquiv.), Xylol (30,0 g) und tert-Butylperoxid (2,0 g) wurde über 2 Stunden hinweg in unter Rückfluss befindliches Xylol (70,0 g) und Itaconsäure (41,9 g, 0,322 mol) laufen gelassen. Nach 3 Stunden wurden weitere 0,2 g tert-Butylperoxid und zwei weitere Portionen in stündlichem Abstand hinzugefügt. Der Rückfluss wurde weitere 13 Stunden lang aufrechterhalten, und es resultierte ein flüssiges homogenes Produkt. Abziehen im Vakuum ergab 103 g einer klaren goldenen viskosen Flüssigkeit. Ihr Infrarotspektrum zeigte starke Ester- (1724 cm<sup>-1</sup>) und Anhydridsignale (1784, 1861 cm<sup>-1</sup>). Das Molekulargewicht wurde durch GPC relativ zu Polystyrolstandards als Mw 1630 gemessen. Die Flüssigkeit wurde in Xylol wiederaufgelöst, was eine Lösung mit einem Gehalt an nichtflüchtigen Stoffen von 58,0% ergab.

**[0067]** Die Polyanhydridlösung (53,45 g, 0,1 Äquiv.) wurde mit Butanol (29,6 g, 0,4 mol) und Triethylamin (0,15 g) am Rückfluss gehalten. Nach 2 Stunden zeigte die Infrarotspektroskopie eine vollständige Entfernung der Anhydridbanden. Aminoethylpiperazin (12,9 g, 0,1 mol) wurde hinzugefügt, und der Rückfluss wurde fortgesetzt. Innerhalb von 30 Minuten trat eine starke Imidbande bei 1702 cm<sup>-1</sup> auf, und die Intensität der Esterbande nahm ab. Der Rückfluss wurde 2 Stunden lang in Butanol fortgesetzt, was eine blassbernsteinfarbene Lösung mit einem Gehalt an nichtflüchtigen Stoffen von 55,9% ergab.

#### Beispiele 9 bis 12 – Beschichtungszusammensetzungen

**[0068]** Aus den Lösungen des polyfunktionellen heterocyclischen sekundären Amins der Beispiele 9 bis 12 wurden Beschichtungszusammensetzungen hergestellt, auf Glas gegossen und auf Lösungsmittelbeständigkeit getestet, wie es für die Beispiele 5 bis 8 beschrieben ist. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Äquivalentgewicht des Amins	Gew.-% Feststoffe in der Zusammensetzung	Gelzeit	Lösungsmittelbeständigkeit*
9	338	43,5	6 h	200 nach 72 Stunden
10	335	37,3	0,7 h	200 nach 16 Stunden
11	431	54,9	8 h	80 nach 72 Stunden
12	421	64,8	7 h	100 nach 72 Stunden

\*\* Lösungsmittelbeständigkeit bestimmt als Anzahl der Aceton-Doppelreibevorgänge, die nach Härtung bei Umgebungstemperatur während der angegebenen Zeit erforderlich sind, um eine leichte Beschädigung zu erzeugen.

## Beispiele 13 bis 18 – Lacke

**[0069]** Eine Epoxyharz-Lackbasis wurde aus den folgenden Bestandteilen hergestellt:

	Gew.-%
Flüssiger Diglycidylether von Bisphenol-A-Epoxyharz	29,84
Lösungsmittel (3:1 Butanol:Xylol)	9,08
Pigmente und Füllstoff (Talk, Baryte, gelbes Oxid)	60,40
Thixotropiermittel	0,68

**[0070]** Dann wurde die folgenden Lösungen von polyfunktionellen heterocyclischen sekundären Aminen mit der obigen Lackbasis in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 gemischt, um einen Lack zu bilden.

Beispiel Nr.	Polyfunktionelles Amin von Beispiel Nr.	Gew.-% Feststoffe in der Aminlösung
13	5	56,9
14	3	44,9
15	4	46,5
16	7	48,7
17	9	27,5
18	8	47,5

**[0071]** Von jedem Lack wurde ein wenig auf entfettete Stahlbleche abgezogen, wobei man 300-µm- und 600-µm-Abziehstäbe verwendete, und die Bleche wurden in einen Kühlschrank von 5°C gelegt. Die Zeit, bis man darauf gehen kann, wurde für jede Beschichtung bewertet, wobei sie als Zeit bestimmt wurde, nach der man auf der Beschichtung laufen kann, ohne dass es zu einem Eindrücken der Beschichtung kommt. Die mittlere Trockenfilmdicke (DFT) der gehärteten Beschichtung wurde ebenfalls gemessen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 3 gezeigt:

Tabelle 3

Beispiel Nr.	DFT in $\mu\text{m}$	Zeit, bis man darauf gehen kann/Stunden
13	182	8,25
13	284	8,25
14	132	3,16
14	261	3,16
15	112	4,08
15	236	4,08
16	117	7,58
16	215	7,58
17	114	7,33
17	156	7,33
18	126	4,58
18	238	5,33

**[0072]** Eine Standardlackbasis, die sowohl flüssigen als auch festen Diglycidylether von Eisphenol-A-Epoxyharzen enthielt, ergab, wenn sie mit einem Standardhärtungsmittel, das primäre und sekundäre Aminfunktionen enthielt, gemischt wurde, die folgenden Zeiten, bis man darauf gehen kann, wenn bei 5°C gehärtet wurde.  
 120  $\mu\text{m}$  DFT = 8 Stunden  
 260  $\mu\text{m}$  DFT = 16 Stunden

### Patentansprüche

1. Bei Umgebungstemperatur härtbare Beschichtungszusammensetzung, umfassend:
  - ein Epoxyharz;
  - ein aminfunktionelles Härtungsmittel, das ein Material umfasst, welches im Mittel wenigstens 2,5 heterocyclische sekundäre Amingruppen pro Molekül enthält;
  - ein antikorrosives Pigment; und
  - 250 g/l oder weniger eines flüchtigen organischen Materials.
2. Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das aminfunktionelle Härtungsmittel ein Material umfasst, welches im Mittel wenigstens 3 heterocyclische sekundäre Amingruppen pro Molekül enthält.
3. Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Härtungsmittel und das Epoxyharz in solchen Mengen verwendet werden, dass die Zusammensetzung wenigstens 0,5 heterocyclische sekundäre Amingruppen pro Epoxidgruppe enthält.
4. Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung 0,6 bis 2,0 heterocyclische sekundäre Amingruppen pro Epoxidgruppe enthält.
5. Beschichtungszusammensetzung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die heterocyclischen sekundären Amingruppen Piperidingruppen umfassen.
6. Beschichtungszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die heterocyclischen sekundären Amingruppen Piperazingruppen sind, die über eines der Stickstoffatome des Piperazins an den Rest des Härtungsmittelmoleküls gebunden sind.

7. Beschichtungszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die heterocyclischen Amingruppen Pyrrolidingruppen umfassen.
8. Beschichtungszusammensetzung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Härtungsmittel das Produkt der Reaktion eines mit einer primären Amingruppe substituierten heterocyclischen sekundären Amins mit einer Verbindung ist, die mehr als zwei Gruppen enthält, welche gegenüber den primären Amingruppen reaktiv, aber gegenüber heterocyclischen sekundären Amingruppen im Wesentlichen unreaktiv sind.
9. Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die gegenüber primären Amingruppen reaktive Verbindung eine Verbindung ist, die mehr als zwei beta-Dicarbonylgruppen enthält.
10. Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die gegenüber primären Amingruppen reaktive Verbindung eine Verbindung ist, die mehr als zwei Carbonsäure- oder Niederalkylestergruppen enthält.
11. Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die gegenüber primären Amingruppen reaktive Verbindung eine Verbindung ist, die mehr als zwei cyclische Anhydridgruppen oder Halbestere von vicinalen Dicarbonsäuregruppen, welche cyclische Imide bilden können, enthält.
12. Beschichtungszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem mit der primären Amingruppe substituierten heterocyclischen sekundären Amin um N-(2-Aminoethyl)piperazin handelt.
13. Beschichtungszusammensetzung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Härtungsmittel ein Polymer oder Oligomer ist, das die sekundäre Amingruppen enthaltenden heterocyclischen Ringe seitenständig zur Polymerkette enthält.
14. Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer oder Oligomer ein Kondensationsprodukt von Glutaraldehyd und einem mit primären Amingruppen substituierten heterocyclischen Amin ist.
15. Beschichtungszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Härtungsmittel ein Polymer oder Oligomer ist, das die sekundäre Amingruppen enthaltenden heterocyclischen Ringe in der Polymerkette verknüpft enthält.
16. Beschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer oder Oligomer ein Produkt der radikalischen Polymerisation von Diallylamin ist.
17. Beschichtungszusammensetzung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung außerdem ein Härtungsmittel enthält, das weniger als drei heterocyclische sekundäre Amingruppen aufweist.
18. Beschichtungszusammensetzung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung außerdem ein Härtungsmittel mit primären Aminfunktionen enthält.
19. Beschichtungszusammensetzung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung außerdem eine Lewis-Säure oder einen Wasserstoffbrücken-Donor als Katalysator enthält.
20. Verwendung der Beschichtungszusammensetzung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Epoxyharz und die Verbindung, die die heterocyclischen sekundären Amingruppen enthält, zusammen auf ein Substrat aufgetragen und bei Umgebungstemperatur auf dem Substrat härten gelassen werden.
21. Verfahren zur Bildung einer Schicht aus gehärtetem Epoxyharz auf einem Substrat, umfassend den Schritt des Beschichtens des Substrats mit einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 19 und des Härtenlassens der Zusammensetzung bei Umgebungstemperatur.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen