



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 08 G 59/14
C 08 L 63/00
C 09 D 3/58



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

628 359

②① Gesuchsnummer:	14507/77	⑦③ Inhaber: Budalakk Festék - és Mügyantagyar, Budapest (HU)
②② Anmeldungsdatum:	28.11.1977	
③③ Priorität(en):	02.12.1976 HU BU 825	⑦② Erfinder: Jozsef Huisz, Budapest (HU) Emilia Seres, Budapest (HU) Dr. Tivadar Palagyi, Budapest (HU)
②④ Patent erteilt:	26.02.1982	
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	26.02.1982	⑦④ Vertreter: Patentanwälte W.F. Schaad, V. Balass, E.E. Sandmeier, Zürich

⑤④ Verfahren zur Herstellung von modifizierten Epoxyharzen, sowie Anwendung des Verfahrens.

⑤⑦ Es werden Epoxyharze mit Polyisocyanaten umgesetzt. Um nach dem Vernetzen der modifizierten Epoxyharze einen Film mit erhöhter Elastizität und ausgeprägter Biegsamkeit zu erhalten, werden Epoxyharze mit einem Molekulargewicht von 320-4200 und der Hydroxylzahl 0,06-0,45 mit 1,6-28 Gewichts-% NCO-Gehalt aufweisenden Polyisocyanaten der Viskosität 6000-95'000 cP umgesetzt, wobei auf das Epoxyharz bezogen wenigstens 3 Gewichts-% Polyisocyanat eingesetzt werden.

Das Verfahren findet seine Anwendung zur Herstellung von leicht auftragbaren Überzugsmaterialien, wobei die erhaltenen modifizierten Epoxyharze mit Lösungsmitteln und/oder Pigmenten vermischt werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von nach dem Vernetzen einen Film erhöhter Elastizität gebenden modifizierten Epoxyharzen durch Umsetzen von Epoxyharzen mit Polyisocyanaten, dadurch gekennzeichnet, dass man Epoxyharze des Molekulargewichtes von 320–4200 und der Hydroxylzahl 0,06–0,45 mit 1,6–28 Gew.-% NCO-Gehalt aufweisenden Polyisocyanaten der Viskosität 6000–95 000 cP umsetzt, wobei auf das Epoxyharz bezogen wenigstens 3 Gew.-% Polyisocyanat eingesetzt werden.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Epoxyharze mit 2,5–3,5 Gewichts-% NCO-Gehalt aufweisenden Polyisocyanaten umgesetzt werden.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass auf das Epoxyharz bezogen 10–30 Gewichts-% Polyisocyanat eingesetzt werden.

4. Anwendung des Verfahrens nach Patentanspruch 1 zur Herstellung von Ueberzugsmaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass man das modifizierte Epoxyharz mit Lösungsmitteln und/oder Pigmenten vermischt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von einem Film erhöhter Elastizität gebenden modifizierten Epoxyharzen durch Umsetzen von Epoxyharzen mit Polyisocyanaten.

Die Erfindung betrifft ebenfalls eine Anwendung des Verfahrens.

Es ist bekannt, dass die Epoxyharze aus linearen Molekülen bestehen und endständige reaktionsfähige Epoxygruppen sowie in der Kette Hydroxylgruppen enthalten; mit ansteigendem Molekulargewicht wächst die Anzahl der Hydroxylgruppen.

Die Epoxyharze werden selten für sich allein angewendet. Als selbständige Filmbildner sind nur die ein sehr hohes Molekulargewicht (etwa 30 000) aufweisenden sog. Phenoxyharze verwendbar.

Als lösungsmittelfreie sowie Lösungsmittel enthaltende Überzugsmaterialien und Giessharze werden Epoxyharze eines Molekulargewichtes zwischen 300 und 4000 verwendet. Aus diesen niedermolekularen Harzen entsteht durch die bei der Vernetzung ablaufende Polyadditionsreaktion ein Block beziehungsweise Film entsprechender Eigenschaften, welche einerseits von dem Molekulargewicht des Epoxyharzes, zum anderen von dem verwendeten Vernetzer abhängen.

Zur Vernetzung von Epoxyharzen werden am häufigsten Polyamide und Polyamine verwendet; durch deren Wirkung läuft die Reaktion der Epoxygruppen ab. Seltener werden als Vernetzer Polyisocyanate verwendet, die mit den Hydroxylgruppen reagieren und die Epoxygruppen unverändert lassen.

Bei der Verwendung von Polyisocyanat als Vernetzer sind die verhältnismässig kurze Topfzeit und die Wasserempfindlichkeit nachteilig; wegen letzterer muss dafür gesorgt werden, dass die Lösungsmittel und Pigmente völlig wasserfrei sind.

Bei Vernetzung mit Polyaminen und Polyamiden ist das System für Wasserspuren nicht empfindlich, und auch die Topfzeit ist lang. Der gebildete Film ist jedoch ausserordentlich hart und für den gewünschten Zweck häufig zu spröde; aus diesem Grunde sind zum Beispiel aus diesem Harz gefertigte Mittelanstrichschichten sehr schlecht schleifbar. Ein weiterer Nachteil der sehr harten Überzüge besteht darin, dass ihre Elastizität für viele Anwendungsgebiete nicht zureichend ist; ferner haftet die folgende Schicht nur dann gut, wenn sie innerhalb der nächsten 24 Stunden aufgetragen wird.

Die Verringerung der Härte und Erhöhung der Elastizität von Epoxyharzen kann prinzipiell auf dreierlei Weise erfolgen (Depke, F.M.: Fette, Seifen, Anstrichmittel 65 1045/1963/):

a) durch Zumischen von Weichmachern (äusseres Weichmachen),

b) durch Einbau von Verbindungen mit Weichmacherwirkung in die Moleküle des Epoxyharzes (inneres Weichmachen),
c) durch Verwendung von Vernetzern, die das Produkt elastisch machen.

Der Fachliteratur nach (Kovács, L.: Lakkműgyanták, Mérnöki Továbbképző Intézet, Budapest, 1965, S. 35) kann das Weichmachen von Epoxyharzen noch nicht als gelöst betrachtet werden, weil auch bei den besten bekannten Verfahren die mechanischen Eigenschaften und die Chemikalienbeständigkeit verringert werden. Ausserdem sind nur einige Weichmacher mit Epoxyharzen verträglich, zum Beispiel das Dibutylphthalat. Diese verschlechtern die Filmeigenschaften jedoch sehr, so dass das äussere Weichmachen nicht zu dem gewünschten Ergebnis führt (May, C.A. und Tanaka, Y.: Epoxy Chemistry and Technology, Marcel Dekker Inc., New York, 1973, S. 305).

Ein inneres Weichmachen wurde durch Einbau von Polysulfiden, Fettsäureamiden und freie Carboxylgruppen enthaltenden Polyesteran angestrebt, jedoch bewährte sich auch diese Methode nicht, weil beim Einbau der erwähnten Verbindungen auch ein Teil der Epoxygruppen reagiert, was die Möglichkeit der weiteren Vernetzung vermindert (Kovács, L.: Lakkműgyanták, Mérnöki Továbbképző Intézet, Budapest 1965, S. 55–56).

Von den einen elastischeren und weicheren Film ergebenden Vernetzern sind die Polyamide auf der Basis dimerisierter Fettsäuren am verbreitetsten (Riese, W.A.: Metall-Lacke, Verlag W.A. Colomb, Stuttgart, 1965, S.136), für den Überzug von Metallen und die Verwendung als Füllgrundierung sind jedoch auch die auf diese Weise erhältlichen Produkte nicht genügend elastisch und auch ihre Schleifbarkeit ist unzureichend. Für Füllgrundierungen und Anstrichmittelschichten, die mit feinem Schmirgelpapier geschliffen werden müssen, ist daher die Verwendung von mit Polyaminamiden vernetzten Epoxyharzen nicht zweckmässig, weil sie wegen ihrer zu grossen Härte schlecht schleifbar sind.

Als einen elastischeren Film ergebende Vernetzer für Epoxyharze werden aus hydroxylhaltigen Verbindungen, zum Beispiel hydroxylhaltigen Polyäthern, und hochmolekularen Polyolen sowie Di- oder Polyisocyanaten hergestellte, freie Isocyanatgruppen enthaltende Vorpolymeren verwendet (Doyle: The Development and Use of Polyurethane Products, Mc. Graw-Hill Book Company, New York, 1971, S. 294–297). Der Nachteil dieser Methode besteht darin, dass das hergestellte vernetzte Produkt unlöslich und unschmelzbar ist.

Bei den als Weichmacher wirkenden Vernetzern ist weiterhin nachteilig, dass sie auf das Epoxyharz bezogen in beträchtlicher Menge eingesetzt werden müssen (Depke, F.M.: Fette, Seifen, Anstrichmittel, 65 1044–1049 /1963/).

Ziel der Erfindung ist die Herstellung eines Epoxyharzes, das auf übliche Weise vernetzt einen elastischeren und weicheren Film gibt als die bekannten Epoxyharze, und welches im Falle des Auftragens in mehreren Schichten zwischen dem Auftragen der einzelnen Schichten eine längere Zeit ermöglicht.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass dieses Ziel vollständig erreicht werden kann, wenn man einen Teil der Hydroxylgruppen bestimmter Epoxyharze mit Polyisocyanaten bestimmter Viskosität und bestimmten NCO-Gehaltes reagieren lässt.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von nach dem Vernetzen einen Film erhöhter Elastizität gebenden modifizierten Epoxyharzen durch Umsetzen von Epoxyharzen mit Polyisocyanaten. Erfindungsgemäss werden Epoxyharze des Molekulargewichtes von 320–4200 und der Hydroxylzahl 0,06–0,45 mit 1,6–28 Gew.-%, NCO-Gehalt aufweisenden Polyisocyanaten der Viskosität 6000–95 000 cP umgesetzt, wobei auf das Epoxyharz bezogen wenigstens 3 Gew.-%, Polyisocyanat eingesetzt werden.

In dem erfindungsgemässen Verfahren können auf das Epoxyharz bezogen auch mehr als 100 Gew.-% Polyisocyanat verwendet werden, die unter Verwendung von derart viel Polyisocyanat hergestellten Produkte zeigen jedoch die für Epoxyharze charakteristischen Eigenschaften in geringerem Masse.

Durch Zusatz von Lösungsmitteln und /oder Pigmenten beziehungsweise Füllstoffen zu den in Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens hergestellten modifizierten Epoxyharzen erhält man Überzugsmaterialien, die in üblicher Weise vernetzt werden können. Als Vernetzer werden vorzugsweise Fettsäurepolyamide, Polyamine, Aminaddukte oder verätherte Phenolharze verwendet. Die mit dem Vernetzer versehenen Überzugsmaterialien können in üblicher Weise, zum Beispiel mit dem Pinsel, der Walze oder der Spritzpistole, auf die zu überziehende Fläche aufgebracht werden. Das Aushärten kann – abhängig von dem verwendeten Vernetzer – bei Zimmertemperatur oder durch Einbrennen erfolgen.

Die Hauptvorteile des erfindungsgemässen Verfahrens können wie folgt zusammengefasst werden:

a) Das Produkt kann infolge der unverändert gebliebenen Epoxygruppen mit den üblichen Verbindungen vernetzt werden.

b) Aus dem als Produkt des Verfahrens erhaltenen modifizierten Epoxyharz kann ein Überzug bisher unerreichter Elastizität erzeugt werden. Es ist für leicht schleifbare Füllgrundierungen und Zwischenanstrichschichten als Bindemittel, ferner als innerer Überzug für Tuben und Aerosolbehälter aus Metall ausgezeichnet verwendbar.

c) Durch entsprechende Wahl von Molekulargewicht, Menge und Gehalt an reaktionsfähigen Isocyanatgruppen des die Epoxyharzmoleküle verbindenden Isocyanates kann die Härte des aus dem Produkt hergestellten Überzuges innerhalb weiter Grenzen variiert werden.

d) Das erfindungsgemäss hergestellte modifizierte Epoxyharz kann nach dem Zusatz von Vernetzer auch in dicker Schicht auf Metallflächen aufgetragen werden und bildet dort einen Überzug geeigneter Elastizität, welcher der Wärmeausdehnung des Untergrundes zu folgen vermag und keine Risse bekommt.

e) Wird das Verfahrensprodukt zusammen mit einem Vernetzer zum Aufbau eines aus mehreren Schichten bestehenden Überzugsystems verwendet, so ist die Haftung zwischen den Schichten auch dann gut, wenn zwischen dem Auftragen der vorhergehenden und dem der folgenden Schicht mehr als 24 Stunden liegen; zwischen dem Auftragen der einzelnen Schichten können auch einige Wochen vergehen, was besonders beim Anstrich grosser Objekte ein nicht zu unterschätzender Vorteil ist.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird an Hand der folgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Beispiel 1

70 Gew.-Teile Epoxyharz (Molekulargewicht: 900; Hydroxylzahl: 0,25) werden geschmolzen. Die Schmelze wird auf 90–100 °C erwärmt und unter ständigem Rühren mit 30 Gew.-Teilen Polyisocyanat (NCO-Gehalt: 2,4 Gew.-%, Viskosität: 80 000 cP) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf 140–160 °C erwärmt, und unter ständigem Rühren wird alle 30 Minuten eine Probe genommen. Diese wird im Verhältnis 1:1 in einem Gemisch aus 50 Gew.-Teilen Xylol und 50 Gew.-Teilen Butanol gelöst und die Auslaufzeit der Lösung im DIN-Becher mit 4 mm Düse (s. ungarischer Standard MSZ 9650/3-73) gemessen. Wenn die Auslaufzeit der Lösung 80–90 sec. beträgt, wird die Reaktion durch Kühlung abgebrochen (die Reaktionszeit beträgt etwa 2 Stunden). Das erhaltene Produkt wird in einem Gemisch aus 50 Gew.-Teilen Xylol und 50 Gew.-Teilen Isobutanol gelöst.

Durch Vernetzen von 100 Gew.-Teilen des auf diese Weise erhaltenen modifizierten Epoxyharzes mit 40–50 Gew.-Teilen Fettsäurepolyamid wird ein Film erhalten, der weicher ist als der Film aus nicht modifiziertem Epoxyharz. Die Härte des mit dem modifizierten Epoxyharz erzeugten Filmes beträgt nach Persoz gemessen (ungarischer Standard MSZ 9640/4-71) 38 %, während das auf die gleiche Weise vernetzte, nicht modifizierte Epoxyharz einen Film der Härte 74 % gibt.

Aus der Tabelle 1 ist gut ersichtlich, dass die Härte des vernetzten Epoxyharzes mit steigender Polyisocyanatmenge abnimmt. Zum Vernetzen des Harzes wurde Fettsäurepolyamid verwendet. Das eingesetzte Polyisocyanat hatte einen NCO-Gehalt von 2,4 Gew.-% und eine Viskosität von 80 000 cP.

15 Tabelle 1

Die Härte des Epoxyharzfilmes in Abhängigkeit von der zum Modifizieren verwendeten Polyisocyanatmenge

Zusammensetzung des Harzes	Härte nach Persoz
nicht modifiziertes Epoxyharz	74 %
90 Gew.-T. Epoxyharz + 10 Gew.-T. Polyisocyanat	56 %
80 Gew.-T. Epoxyharz + 20 Gew.-T. Polyisocyanat	44 %
70 Gew.-T. Epoxyharz + 30 Gew.-T. Polyisocyanat	38 %

25 Beispiel 2

Zu 90 Gew.-Teilen Epoxyharz (Molekulargewicht: 380; Hydroxylzahl: 0,08) werden 10 Gew.-Teile Polyisocyanat (NCO-Gehalt: 3,5 Gew.-%; Viskosität: 80 000 cP) gegeben.

Das Gemisch wird unter Rühren auf 110–120 °C erwärmt, nach 30 Minuten abgekühlt, und als aktiver Verdünnungsmittel werden 10 Gew.-Teile Butylglycidyläther zugegeben. Die Auslaufzeit des Gemisches (gemessen mit dem DIN-Becher; 4 mm Düse) beträgt 450–500 Sekunden.

In 60 Gew.-Teilen des erhaltenen Gemisches aus modifiziertem Epoxyharz und aktivem Verdünnungsmittel werden 20 Gew.-Teile Pigment und 20 Gew.-Teile Füllstoff dispergiert. Vor der Verwendung werden 30 Gew.-Teile eines aromatischen Polyamin-Vernetzers zugegeben. Das auf diese Weise erhaltene Lösungsmittelfreie Überzugsmaterial ist für Beton- und Metallflächen ausgezeichnet verwendbar. Seine Elastizität ist grösser als die des aus nicht modifiziertem Epoxyharz hergestellten Überzugsmaterials. Letzteres weist, gemessen mit dem Erichsen-Apparat (ungarischer Standard MSZ 9640/6-74) einen Elastizitätswert von 0,5 mm auf, während der entsprechende Wert des mit modifiziertem Epoxyharz bereiteten Überzuges 4,2 mm beträgt.

Beispiel 3

Zu 15 Gew.-Teilen Epoxyharz (Molekulargewicht: 380; Hydroxylzahl: 0,08) werden 15 Gew.-Teile Polyisocyanat (NCO-Gehalt: 3,5 Gew.-%; Viskosität: 80 000 cP) gegeben. Das Gemisch wird bei 100–120 °C 30 Minuten lang gerührt und nach dem Abkühlen in einem Gemisch aus 10 Gew.-Teilen Xylol und 10 Gew.-Teilen Äthylglycolacetat gelöst. In der Lösung werden 30 Gew.-Teile Pigment und 20 Gew.-Teile Füllstoff dispergiert. Die erhaltene Farbsuspension wird vor der Verwendung mit 7,5 Gew.-Teilen eines aromatischen Polyamin-Vernetzers vermischt.

Auf diese Weise wird ein lösungsmittelarmes, mit dem Pinsel auch dick auftragbares Überzugsmaterial erhalten. Auf einen mit dem Material erzeugten Überzug kann die nächste Schicht eine Woche später aufgetragen werden und haftet trotzdem gut.

Beispiel 4

20 Gew.-Teile Epoxyharz (Molekulargewicht: 3800; Hydroxylzahl: 0,40) werden in einem Gemisch aus 7 Gew.-Teilen

Cyclohexanon, 3 Gew.-Teilen Xylol und 11 Gew.-Teilen Butylacetat gelöst. Zu der Lösung wird unter Rühren 1 Gew.-Teil Polyisocyanat (NCO-Gehalt: 3,5 Gew.-%; Viskosität 8000 cP) gegeben und das Gemisch bei 110–120 °C 2 Stunden lang gerührt. Dem erhaltenen modifizierten Epoxyharz wird die mit Butanol bereitete 65%ige Lösung von 13 Gew.-Teilen veräthertem Phenolharz zugemischt, dann wird das Harz mit einem Gemisch aus 20 Gew.-Teilen Äthylglykol, 4 Gew.-Teilen Äthyldiglycol, 6 Gew.-Teilen Diacetonalkohol, 6 Gew.-Teilen Butylacetat und 7 Gew.-Teilen Methyläthylketon verdünnt und mit 2 Gew.-Teilen 10%iger butanolischer Phosphorsäure (H_3PO_4) versetzt.

Die erhaltene Lösung ergibt nach Aufbringen auf die innere Fläche von metallischen Verpackungsmitteln (Tuben, Aerosolbehälter) und 15minütigem Einbrennen bei 180 °C beziehungsweise 4minütigem Einbrennen bei 260 °C einen elastischen, gegen die einzufüllenden Waren resistenten Überzug, der die sich an das Lackieren anschließenden Arbeitsgänge der Formung (Ausbildung des Halses, Wölben des Bodens, bei Tuben schar-

fes Biegen) gut verträgt. Ein aus einem Lack ähnlicher Zusammensetzung, jedoch unter Verwendung von nicht modifiziertem Epoxyharz hergestellter Überzug bekommt bei diesen Arbeitsgängen oftmals Brüche.

5

Beispiel 5

44 Gew.-Teile Epoxyharz (Molekulargewicht: 1400; Hydroxylzahl: 0,34) werden in einem Gemisch aus 24 Gew.-Teilen Äthylglycolacetat und 24 Gew.-Teilen Xylol gelöst. Zu der Lösung werden unter Rühren 2,2 Gew.-Teile Polyisocyanat (NCO-Gehalt: 22 Gew.-%; Viskosität: 10 000 cP) gegeben. Das Gemisch wird bei 110–120 °C 45–60 Minuten lang gerührt. Währenddessen steigt die Auslaufzeit der Lösung (DIN-Becher, 4 mm Düse) von 80 Sekunden auf 180 Sekunden an.

Die erhaltene Lösung des modifizierten Epoxyharzes wird vor der Verwendung mit 6 Gew.-Teilen Polyamin-Vernetzer vermischt. Mit dem Lack können elastische Überzüge hergestellt werden, auf welchen die nächste Schicht auch dann gut haftet, wenn sie einige Tage später aufgetragen wird.

15