

(19)



REPUBLIK  
ÖSTERREICH  
Patentamt

(10) Nummer:

**AT 410 442 B**

(12)

## PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer:

A 932/2001

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C09D 163/00**

(22) Anmelddetag:

15.06.2001

C09D 7/12

(42) Beginn der Patentdauer:

15.09.2002

(45) Ausgabetag:

25.04.2003

(73) Patentinhaber:

SOLUTIA AUSTRIA GMBH  
A-8402 WERNDORF, STEIERMARK (AT).

(72) Erfinder:

PAAR WILLIBALD DR.  
GRAZ, STEIERMARK (AT).  
FRIEDL MAXIMILIAN  
GRATKORN, STEIERMARK (AT).

(54) WÄSSRIGE BINDEMittel

B

(57) Wässrige Bindemittel enthaltend organische Wismutverbindungen und Umsetzungsprodukte mit einer zahlenmittleren molaren Masse  $M_n$  von mindestens 5000 g/mol aus Epoxidharzen, gegebenenfalls Fettsäuren und Aminen werden erhalten durch Reaktion aus Epoxidverbindungen mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und Reaktionsprodukten von Epoxidverbindungen, gegebenenfalls Fettsäuren und Aminen, sind geeignet als Bindemittel für wässrige Korrosionsschutzsysteme.

**AT 410 442 B**

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

Beispielsweise sind hydroxyfunktionelle Emulgatoren für Alkydharze auf Basis von Polyurethan-Polyharnstoffen aus der EP-A 0 741 156 bekannt. Andere fremdemulgierete wäßrige Alkydharz-Zusammensetzungen sind in der EP-A 0 593 487 beschrieben. Alkydharze mit chemisch eingebautem Emulgator (selbstemulgierend) sind aus der EP-A 0312 733 bekannt.

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

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

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

Wäßrige Zubereitungen von neutralisierten Reaktionsprodukten aus Epoxidharz-Amin-Addukten und Fettsäuren sind aus der EP-A 0 070 704 bekannt. Hier werden aus Aminen und Epoxidharzen auf Basis von mehrwertigen Phenolen Addukte mit einer molaren Masse von 1000 bis 3 000 g/mol hergestellt, die anschließend mit ungesättigten Fettsäuren zu einem Produkt umgesetzt werden, in dem der Massenanteil dieser Fettsäuren 25 bis 50 % beträgt. Die Menge der Fettsäuren ist dabei so zu wählen, daß alle aktiven Amin-Wasserstoffatome verbraucht werden.

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

Es wurde nun gefunden, daß Umsetzungsprodukte von Epoxidharzen und (gegebenenfalls fettsäuremodifizierten) Epoxid-Amin-Addukten mit einem Zusatz von Wismutverbindungen sich als Bindemittel für lufttrocknende und physikalisch trocknende Lacke einsetzen lassen, die ausgezeichneten Korrosionsschutz auf metallischen Substraten bewirken.

Gegenstand der Erfindung sind daher wäßrige Bindemittel, enthaltend Wismutverbindungen **D** und Umsetzungsprodukte **A'ABC** aus Epoxidharzen **A'** mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und Reaktionsprodukten **ABC** von Epoxidharzen **A**, gegebenenfalls Fettsäuren **B** und Aminen **C**, wobei die zahlenmittlere molare Masse  $M_n$  der Umsetzungsprodukte **A'ABC** mindestens 5000 g/mol beträgt.

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

Insbesondere beträgt die aus der Stöchiometrie berechnete (zahlenmittlere) molare Masse  $M_n$  dieser Umsetzungsprodukte **A'ABC** vorzugsweise mindestens 10 000 g/mol, bevorzugt mindestens 15 000 g/mol, und besonders bevorzugt mindestens 20 000 g/mol, und ihre (gemessene) Säurezahl nicht mehr als 5 mg/g. Nach zumindest teilweiser Neutralisation der Aminogruppen sind die Umsetzungsprodukte **A'ABC** in Wasser zu stabilen Dispersionen dispergierbar, die auch nach 4-wöchiger Lagerung bei Raumtemperatur (20° C) keinen Bodensatz bilden.

Die Epoxidharze **A** und **A'** werden unabhängig voneinander aus Di- oder Polyepoxidverbindungen ausgewählt, die in bekannter Weise durch Reaktion von Epichlorhydrin mit aromatischen oder (cyclo)aliphatischen Verbindungen mit zwei oder mehr Hydroxylgruppen pro Molekül erhältlich sind (Taffy-Prozeß), oder durch Umsetzung von Diepoxiden oder Polyepoxiden mit den genannten aromatischen oder (cyclo)aliphatischen Verbindungen mit zwei oder mehr Hydroxylgruppen pro Molekül (Advancement-Reaktion) gewonnen werden können. Bevorzugt werden Epoxidharze auf Basis von aromatischen Dihydroxyverbindungen, wie Bisphenol A, Bisphenol F, Dihydroxydiphenylsulfon, Hydrochinon, Resorcin, 1,4-Bis[2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl]benzol, oder aliphatischen

Dihydroxyverbindungen wie Hexandiol-1,6, Butandiol-1,4, Cyclohexandimethanol, oder oligo- und poly-Propylenenglykol mit mittleren Polymerisationsgraden zwischen 3 und 40. Der spezifische Epoxidgruppengehalt der Epoxidharze beträgt unabhängig voneinander für die Epoxidharze **A** und **A'** jeweils bevorzugt 0,4 bis 7 mol/kg, insbesondere 0,6 bis 6 mol/kg, wobei der Epoxidgruppengehalt von **A'** bevorzugt größer ist als der von **A**. In einer bevorzugten Ausführungsform werden für **A** und **A'** jeweils Diepoxidverbindungen eingesetzt, wobei die spezifischen Epoxidgruppengehalte bei **A** 0,5 bis 4 mol/kg, und bei **A'** 2 bis 5,9 mol/kg betragen.

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

Die gegebenenfalls eingesetzten Fettsäuren **B** weisen mindestens eine olefinische Doppelbindung auf, und haben 6 bis 30, bevorzugt 8 bis 26, und insbesondere 16 bis 22 Kohlenstoffatome. Bevorzugt sind Palmoleinsäure, Ölsäure und Erucasäure; Linolsäure, Linolensäure und Elaostearinsäure, Arachidonsäure und Clupanodonsäure sowie die aus den natürlich vorkommenden Ölen als Gemische erhältlichen Fettsäuren wie Leinölfettsäure, Sojaölfettsäure, Conjuvandol-Fettsäure, Tallölfettsäure, Baumwollsaatölfettsäure, Rapsölfettsäure, und die aus dehydratisiertem Ricinusöl gewonnenen Fettsäuregemische.

Die Amine **C** sind bevorzugt aliphatische, lineare, cyclische oder verzweigte Amine, die mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe enthalten. Sie weisen bevorzugt 2 bis 12 Kohlenstoffatome auf und können auch tertiäre Aminogruppen und/oder Hydroxylgruppen als funktionelle Gruppen enthalten. Besonders geeignet sind primäre Monoamine mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen wie Hexylamin, Cyclohexylamin, 2-Äthylhexylamin und Stearylamin, primäre Diamine wie Äthylen-diamin, 1,4-Diaminobutan und 1,6-Diaminohexan, primär-tertiäre Diamine wie Dimethylamino-propylamin, Diäthylaminopropylamin, diprimär-sekundäre Amine wie Diäthylentriamin, 1,9-Diamino-5-azanonan, 1,13-Diamino-7-azatridecan, Triäthylentetramin und Tetraäthyl-pentamin sowie die als (®Polymin im Handel erhältlichen Gemische oligomerer Diaminopolyäthylenimine, ferner sekundäre Amine und Diamine wie Piperidin, Piperazin, Di-n-butylamin, Morphin, und hydroxyfunktionelle Amine wie Äthanolamin, Diäthanolamin und Diisopropanolamin. Es können auch Gemische der genannten Amine eingesetzt werden.

Es ist möglich, die Zwischenprodukte **ABC** durch sequentielle Reaktion (Variante I) herzustellen, wobei zunächst die Epoxidverbindungen **A** mit den Aminen **C** zu einem Produkt **AC** umgesetzt werden und diese Addukte im zweiten Schritt mit den Fettsäuren **B** zu dem Zwischenprodukt **ABC** reagiert werden. Es ist jedoch auch möglich (Variante II), zunächst die Epoxidverbindungen **A** mit den Fettsäuren **B** zu einem Produkt **AB** umzusetzen, und die verbliebene Epoxidgruppen in **AB** dann mit den Aminen **C** zu reagieren. Es ist ebenfalls möglich (Variante III), die Reaktion zugleich vorzunehmen und so in einem Schritt zu den Zwischenprodukten **ABC** zu gelangen. Die Mengen der Edukte **A**, **B** und **C** werden so gewählt, daß im wesentlichen alle Epoxidgruppen, d. i. mindestens 90 %, bevorzugt mindestens 95 %, und insbesondere mindestens 98 % der in **A** ursprünglich vorhandenen Epoxidgruppen umgesetzt werden. Ebenso ist die Reaktion vorzugsweise so zu führen, daß das Zwischenprodukt **ABC** keine reaktiven Aminwasserstoffatome mehr aufweist, maximal jedoch darf der Gehalt an Aminwasserstoffatomen 10 mmol/kg betragen.

Werden keine Fettsäuren **B** eingesetzt, so wird die Reaktion des Epoxids **A** mit dem Amin **C** in einer Stufe (entsprechend der Stufe 1 der Variante I) durchgeführt. Es ist auch möglich (wie weiter unten beschrieben), nichttrocknende Fettsäure wie Palmitinsäure oder Stearinsäure anstelle der ungesättigten Fettsäuren **B** einzusetzen, wodurch selbstverständlich lediglich physikalisch trocknende Bindemittel erhalten werden. Der Einfachheit halber werden im folgenden jedoch auch Umsetzungsprodukte, die keine Fettsäuren **B** oder lediglich nichttrocknende (gesättigte) Fettsäuren enthalten, als "ABC" bezeichnet.

Eine weitere Variante der vorliegenden Erfindung besteht darin, beim Einsatz von Aminen **C**, die mehr als zwei Aminwasserstoffatome aufweisen, einen Teil dieser Aminwasserstoffatome durch Reaktion mit einem Monoepoxid **A"** zu verbrauchen. So wird aus einer primären Aminogruppe mit zwei aktiven Aminwasserstoffatomen eine sekundäre β-Hydroxyamin-Gruppe, oder aus einer sekundären Aminogruppe eine tertiäre β-Hydroxyamingruppe.

Als Monoepoxid **A"** eignen sich beliebige aliphatische oder aromatische Monoepoxide oder deren Gemische, insbesondere Glycidyläther von einwertigen Alkoholen oder Phenolen wie Butylglycidyläther, 2-Äthylhexyl-glycidyläther, Phenylglycidyläther, sowie Glycidylester einwertiger

Säuren, bevorzugt aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren wie Benzoesäureglycidylester, Glycidylacetat, Glycidylstearat sowie die Glycidylester von in  $\alpha$ -Stellung verzweigten aliphatischen Carbonsäuren wie Glycidyl-2-äthylhexanoat, Glycidyl-2,2-dimethyl-propionat, Glycidyl-2,2-dimethyl-octanoat, Glycidyl-2-methylnonanoat, insbesondere technische Gemische solcher verzweigten aliphatischen Ester, die als ®CarduraE5 (Glycidylester einer Mischung von in  $\alpha$ -Stellung verzweigten Pentansäuren) bzw. E10 (Glycidylester einer Mischung von in  $\alpha$ -Stellung verzweigten Decansäuren) oder ®Glydexx im Handel erhältlich sind.

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

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

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte **A'ABC** werden die Komponenten bevorzugt in den folgenden Stoffmengenanteilen umgesetzt:  
auf 1 mol der Epoxidverbindung **A** werden 0 bis 1,0 mol, bevorzugt 0,1 bis 0,9 mol und besonders bevorzugt 0,25 bis 0,8 mol der Fettsäuren **B** und 0,5 bis 1,9 mol, bevorzugt 0,6 bis 1,75 mol, und besonders bevorzugt 0,65 bis 1,5 mol der Amine **C** in der ersten Stufe eingesetzt, und darauf in der zweiten Stufe 0,2 bis 1,0 mol, bevorzugt 0,25 bis 0,9, besonders bevorzugt 0,3 bis 0,8 mol der Epoxidverbindung **A'** mit dem Addukt der ersten Stufe reagiert.

Werden dabei Verbindungen **E** eingesetzt, so ist deren Stoffmengenanteil je 1 mol der Epoxidverbindung **A** bzw. **A'** 0,02 bis 0,3 mol, bevorzugt 0,05 bis 0,25 mol, und besonders bevorzugt 0,1 bis 0,2 mol. Die Verbindungen **E** können vor der Reaktion mit **B** und/oder **C** zur Modifizierung der Epoxidverbindungen eingesetzt werden; es ist auch möglich, sie gemeinsam mit den Komponenten **B** und/oder **C** einzusetzen.

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

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

Die Wismutverbindungen **D** sind ausgewählt aus organischen Wismutsalzen und Wismut-Chelaten. Unter Wismut-Chelaten werden hier Wismutverbindungen mit organischen Liganden verstanden, die pro Molekül mindestens zwei Atome enthalten, die frei Elektronenpaare aufweisen, und damit mindestens zwei benachbarte Koordinationsstellen des Wismut-Zentralatoms unter bevorzugter Ausbildung eines fünf- oder sechsgliedrigen Ringes besetzen. Chelatbildner für Wismut sind insbesondere organische Hydroxysäuren wie Glykolsäure, Milchsäure, Citronensäure, Weinsäure, Salicylsäure, Dimethylolessigsäure und Dimethylolpropionsäure, Diphenole wie Brenzkatechin und Tetra'brombrenzcatechin, stickstoffhaltige aromatische und aliphatische Hydroxyverbindungen wie 8-Hydroxychinolin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aminosäuren wie Alanin,  $\beta$ -Alanin, Serin und Glycerin, Hydroxymercaptane wie 2,3-Dimercaptopropanol, Mercaptosäuren wie Thioglykolsäure und tertiäre

Aminosäuren wie Nitrilotriessigsäure, Äthylendiamintetraessigsäure und Diäthylentriaminpentaessigsäure. Organische Wismutsalze sind insbesondere abgeleitet von starken organischen Säuren wie Methansulfonsäure, Trichloressigsäure, Trifluoressigsäure, und mindestens zweiseitigen (auch chelatbildenden) Carbonsäuren wie Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Tricarballylsäure. Bevorzugt sind Wismutsalze von Amino- und Hydroxsäuren wie Wismut-lactat, -glycolat, -bishydroxymethylacetat und -bishydroxymethylpropionat. Die Wismutverbindungen D werden in solchen Mengen eingesetzt, daß ihr Massenanteil, bezogen auf die Masse des Feststoffanteils, 0,1 bis 20 % ausmacht, wobei der Massenanteil an Wismut selbst 0,01 bis 5 %, bevorzugt 0,02 bis 4 %, beträgt.

Die Herstellung der Umsetzungsprodukte A'ABC erfolgt durch Umsetzung der Komponenten A, B und C vorzugsweise in einem unter den Reaktionsbedingungen inertem Lösungsmittel bei einer Temperatur von 70 bis 150 °C, wobei die Konzentration (Massenanteil) der Komponenten A, B und C (sowie gegebenenfalls E) in der Lösung 30 bis 85 %, bevorzugt 50 bis 80 %, beträgt. Als Lösungsmittel werden bevorzugt Ätheralkohole (Alkoxyalkanole mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen) wie Methoxypropanol, Isopropylglykol, Butylglykol und 3-Methoxybutanol-1 eingesetzt. Die Lösung des Addukts ABC wird nach Beenden der Reaktion (vollständiger Verbrauch der Epoxidgruppen) durch Zugabe von organischen oder anorganischen Säuren neutralisiert, bis zu einem Neutralisationsgrad (prozentualer Anteil an in die Salzform überführten tertiären Aminogruppen, bezogen auf deren Gesamtmenge) von 20 bis 90 %, bevorzugt 30 bis 85 %, und insbesondere 40 bis 80 %, und die (teilweise) neutralisierte Lösung des Addukts wird mit Wasser auf einen Festkörper-Massenanteil von 20 bis 60%, bevorzugt 25 bis 55 %, und besonders bevorzugt 30 bis 50 %, verdünnt. Dabei kann die organische Lösung in (bevorzugt vorgewärmtes) Wasser eingerührt werden, oder Wasser kann in die organische Lösung eingerührt werden. Es ist auch bevorzugt möglich, einen Teil der zur Neutralisation verwendeten Säure, bevorzugt 20 bis 80 %, in das zur Verdünnung verwendete Wasser zu geben. Die zur Neutralisation verwendeten Säuren sind bevorzugt ausgewählt aus Borsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Citronensäure und Weinsäure. Zu dieser wässrigen Lösung wird anschließend die Wismutverbindung D zugesetzt; die Mischung wird gut homogenisiert. In diese wässrige Lösung wird bei einer Temperatur von 60 bis 99 °C, bevorzugt 70 bis 97 °C, und besonders bevorzugt 75 bis 95 °C die Epoxidverbindung A' langsam zugegeben, und die Umsetzung wird solange durchgeführt, bis alle Epoxidgruppen verbraucht sind. Es ist auch möglich, die Wismutverbindung D erst nach der Umsetzung mit dem Epoxid A' zuzusetzen.

Anstelle einer Zugabe der zur Neutralisation verwendbaren organischen und anorganischen Säuren kann die Neutralisation auch allein durch Zugabe der (säurehaltigen) Wismutverbindung D bewirkt werden.

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

Da die Trocknung erst nach dem Auftrag auf das Substrat (physikalisch oder oxydativ) erfolgen kann, haben die erfindungsgemäßen wässrigen Bindemittel keine Beschränkung durch eine Topfzeit. In dieser Eigenschaft unterscheiden sie sich vorteilhaft von beispielsweise Zweikomponentensystemen (2K-Systemen), die erst kurz vor der Applikation gemischt werden dürfen. Im Vergleich zu bekannten Einkomponenten-Systemen (heißhärtenden Systemen) auf Epoxidharz-Basis zeichnen sich die erfindungsgemäßen Bindemittel und die damit zubereiteten Lacke durch verbesserte Substrathaftung und verbesserte Haftung der darauf applizierten weiteren Lackschichten aus. Selbst in dünnen Schichten ab ca. 15 µm ergeben sich bereits ausgezeichnete Korrosionsschutzeigenschaften.

## 55 Beispiele

**Beispiel 1 Bindemittel****1.1 Fettsäure-modifiziertes Epoxid-Amin-Addukt**

5 3420 g eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A mit einem spezifischen Epoxidgruppen-gehalt von 5,3 mol/kg ("Epoxidäquivalentgewicht" EEW = 190 g/mol) wurden mit 210 g (2 mol) Diäthanolamin, 167 g (1,7 mol) Dimethylaminopropylamin, 407 g (1,8 mol) Bisphenol A und 840 g (3 mol) Tallölfettsäure bei 140 °C bis zum vollständigen Verbrauch der Epoxidgruppen reagiert.

10 Nach Abkühlen auf 90 °C wurden 50 mmol Essigsäure auf 100 g des Festharzes hinzugefügt und mit voll entsalztem Wasser verdünnt auf einen Festkörper-Massenanteil (Massenanteil an nichtflüchtigen Stoffen) von 42 %.

**1.2 Katalysatorlösung**

15 938,9 g (7 mol) Dimethylolpropionsäure gelöst in 2154 g Wasser wurden auf 70 °C erwärmt. Unter Rühren wurden 465,96 g Wismutoxid ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 1 mol) allmählich zugegeben, wobei mit der weiteren Zugabe jeweils solange gewartet wurde, bis das Oxid in Lösung gegangen war. Nach vollständiger Lösung wurde über Nacht (14 Stunden) weiter gerührt, und anschließend auf Raum-temperatur (20 °C) abgekühlt. Die erhaltene Katalysatorlösung hatte einen Metallgehalt von 11,7 % und eine Säurezahl von 100 mg/g.

**20 1.3 Wässriges Bindemittel**

Zu der wässrigen Lösung aus 1.1 wurden bei 90 °C 950 g der Katalysatorlösung aus 1.2 zugegeben. Nach guter Durchmischung wurden innerhalb von einer Stunde 380 g Bisphenol A-Diglycidyläther zugegeben, und die Mischung wurde unter Rühren bei 90 °C gehalten, bis keine Epoxidgruppen mehr nachweisbar waren. Durch weiteren Zusatz von Wasser wurde auf einen Festkörper-Massenanteil von 35 % verdünnt.

**Beispiel 2 Grundiermittel (Primer)**

Mit diesem Bindemittel wurde ein kationischer Primer formuliert, wobei in einem Gemisch von 30 88 g voll entsalztem Wasser, 22 g eines handelsüblichen Dispergiermittels (® Additol VXW 6208, Solutia Austria GmbH) und 3 g eines handelsüblichen Entschäumers (®Surfynol SE-F, E.I. DuPont de Nemours) unter Zusatz von 6 g eines Thixotropiermittels (®Luwothix HT, Lehmann & Voss) und 35 3 g eines Acrylatverdickers (® Acrysol RM 8/12 WA, Rohm & Haas) eine Aufschlämmung hergestellt wurde von 62 g eines Eisenoxidpigments (®Bayferrox, Bayer AG), 106 g eines modifizierten Zinkphosphats (®Heucophos ZPO, Heubach), 55 g eines Kaolins (® ASP 600, Engelhardt) und 55 g eines Talkums (®Talkum AT1, Norwegian Talc). Zu dieser Aufschlämmung wurden 480 g der obigen Bindemittellösung in Wasser, und 3 g eines Kobaltoctoat-Sikkativs (als 3 % ige Lösung in Wasser) sowie weitere 117 g Wasser gegeben. Der erhaltene wässrige Primer hatte eine Auslaufzeit (4 mm-Becher; DIN-EN-ISO 2431 bzw. DIN 53 211) von ca. 30s.

40

**Vergleichsbeispiele (Beispiel 3 und 4)**

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

Tabelle 1: Zusammensetzung der Grundierungen (Primer)

50

55

	Bestandteile	Hersteller	Funktion	Primer 2 (erfindungs- gemäß)	Primer 3 (Epoxidharzester)	Primer 4 (konventioneller Alkydharz-Primer)
5			Bindemittel	aus Beispiel 1 480 g	®Duroxyn VEF 4380 583 g	®Vialkyd AM 404 350 g
	Wasser		Verdünnung	88 g		
10	AMP 90	Angus	Neutralisations- mittel		2 g	
	®Additol VXW 6208	Solutia Austria GmbH	Dispergiermittel	22 g	6 g	10 g
15	®Surfynol SE-F	E.I.DuPont de Nemours	Entschäumer	3 g	3 g	
	®Bayferrox 140	Bayer AG	Eisenoxidpig- ment	62 g	88 g	99 g
20	®Heucophos ZPO	Heubach	Zinkphosphat	106 g	100 g	101 g
	® ASP 600	Engelhardt	Kaolin	55 g	60 g	60 g
25	®Talcum ATI	Norwegian Talc	Talkum	55 g	60 g	60 g
	®Luwothix HT	Lehmann & Voss	Antiabsetzmittel	6 g	6 g	10 g
30	®Acrysol RM 8/12 WA	Rohm & Haas	Verdicker	3 g	10 g	
	® Additol XL 280	Solutia Austria GmbH	Antiabsetzmittel			19 g
	Co-Oktat 3 %ige wäsr. Lsg.		Sikkativ	3 g	6 g	
35	Wasser		Verdünnung	117 g	76 g	
	Xylol		Verdünnung			278 g
40	Lack			1000 g	1000 g	1000 g

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

Tabelle 2: Ergebnisse des Korrosionstests

	Korrosionsschutz nach Belastung von	Primer 2	Primer 3 (Vergleich)	Primer 4 (Vergleich)
45	72h	+	+	+
	144h	+	0	+
50	240h	-	-	+
	480h	+		-
	720h	-		

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

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

5

### PATENTANSPRÜCHE:

1. Wäßrige Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie organische Wismutverbindungen D und Umsetzungsprodukte A'ABC aus Epoxidharzen, gegebenenfalls Fettsäuren und Aminen enthalten, die durch Reaktion aus Epoxidverbindungen A' mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und Reaktionsprodukten ABC von Epoxidverbindungen A, gegebenenfalls Fettsäuren B und Aminen C erhältlich sind, wobei die zahlenmittlere molare Masse Mn der Umsetzungsprodukte A'ABC mindestens 5000 g/mol beträgt.
2. Wäßrige Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidverbindungen A' und die Epoxidverbindungen A unabhängig voneinander Di- oder Polyepoxidverbindungen mit einem spezifischen Epoxidgruppengehalt von 0,4 bis 7 mol/kg sind.
3. Wäßrige Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidverbindungen A einen spezifischen Epoxidgruppengehalt von 0,5 bis 4 mol/kg aufweisen.
4. Wäßrige Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidverbindungen A' einen spezifischen Epoxidgruppengehalt von 2 bis 5,9 mol/kg aufweisen.
5. Wäßrige Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidverbindungen A' und die Epoxidverbindungen A unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Epoxidverbindungen auf Basis von Bisphenol A, Epoxidverbindungen auf Basis von Bisphenol F sowie aus Mischungen von diesen.
6. Wäßrige Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäuren B mindestens eine olefinische Doppelbindung aufweisen und 6 bis 30 Kohlenstoffatome haben.
7. Wäßrige Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Amine C aliphatische lineare, cyclische oder verzweigte Amine mit mindestens einer primären oder sekundären Aminogruppe sind.
8. Wäßrige Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidverbindungen A' und/oder die Epoxidverbindungen A vor der weiteren Umsetzung teilweise oder vollständig durch Reaktion mit Verbindungen E mit mindestens einer gegenüber Epoxidgruppen reaktiven Säure- oder Hydroxylgruppe modifiziert sind.
9. Wäßrige Bindemittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen E ausgewählt sind aus aromatischen Hydroxyverbindungen, gesättigten aliphatischen linearen oder verzweigten Carbonsäuren mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, Sulfonsäuren, Phosphorsäure und Alkyl- und Arylphosphonsäuren.
10. Wäßrige Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Amine C vor der weiteren Reaktion teilweise oder vollständig durch Umsetzung mit aliphatischen oder aromatischen Monoepoxidverbindungen A" oder deren Gemischen modifiziert sind.
11. Wäßrige Bindemittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Monoepoxidverbindungen A" ausgewählt sind aus Glycidyläthern von einwertigen Alkoholen oder Phenolen und Glycidylestern von einwertigen Säuren.
12. Wäßrige Bindemittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Monoepoxidverbindungen A" ausgewählt sind aus Butylglycidyläther, 2-Aethylhexylglycidyläther, dem Glycidylester einer Mischung von in -Stellung verzweigten Pentansäuren, dem Glycidylester einer Mischung von in -Stellung verzweigten Decansäuren und Glycidyl-2-äthylhexanoat.
13. Verfahren zur Herstellung der Umsetzungsprodukte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Stufe ein Addukt ABC durch Umsetzung der Epoxidverbindungen A, gegebenenfalls der Fettsäuren B und der Amine C hergestellt wird, das in einer zweiten Stufe mit Epoxidverbindungen A' zu den Umsetzungsprodukten A'ABC reagiert wird.
14. Verfahren zur Herstellung der Umsetzungsprodukte nach Anspruch 1, dadurch gekenn-

zeichnet, daß Fettsäuren **B** eingesetzt werden und in einer ersten Stufe die Epoxidverbindungen **A** und die Fettsäuren **B** zu einem Addukt **AB** reagiert werden, das in einer zweiten Stufe mit Aminen **C** zu einem Zwischenprodukt **ABC** umgesetzt wird, welches wiederum in einer dritten Stufe durch Reaktion mit den Epoxidverbindungen **A'** das Umsetzungsprodukt **A'ABC** bildet.

- 5        15. Verfahren zur Herstellung der Umsetzungsprodukte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Fettsäuren **B** eingesetzt werden und daß in einer ersten Stufe die Epoxidverbindungen **A** mit Aminen **C** zu einem Addukt **AC** reagiert werden, das in einer zweiten Stufe mit den Fettsäuren **B** zu einem Zwischenprodukt **ABC** umgesetzt wird, das wiederum in einer dritten Stufe durch Reaktion mit den Epoxidverbindungen **A'** das Umsetzungsprodukt **A'ABC** bildet.
- 10      16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidverbindungen **A'** teilweise oder vollständig ersetzt sind durch Umsetzungsprodukte von Epoxidverbindungen **A'** mit Verbindungen **E** mit mindestens einer gegenüber Epoxidgruppen reaktiven Säure- oder Hydroxylgruppe.
- 15      17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidverbindungen **A** teilweise oder vollständig ersetzt sind durch Umsetzungsprodukte von Epoxidverbindungen **A** mit Verbindungen **E** mit mindestens einer gegenüber Epoxidgruppen reaktiven Säure- oder Hydroxylgruppe.
- 20      18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Amine **C** teilweise oder vollständig ersetzt sind durch Umsetzungsprodukte von Aminen **C** mit Monoepoxidverbindungen **A''**.
- 25      19. Verwendung der wäßrigen Bindemittel nach Anspruch 1 zur Herstellung von Grundierungsmitteln zum Schutz vor Korrosion, umfassend die Zumischung von Wismutverbindungen **D** zu dem Umsetzungsprodukten **A'ABC**, gegebenenfalls den Zusatz von Additiven ausgewählt aus Entschäumern, Verlaufshilfsmitteln, Verdickern, Pigmenten, Dispergiermitteln und Antiabsetzmitteln, und Auftragen der erhaltenen Mischung auf Metalloberflächen.
- 30      20. Korrosionsschutz-Grundierungsmittel enthaltend wäßrige Bindemittel nach Anspruch 1.
- 21. Bleche aus unedlen Metallen, beschichtet mit Korrosionsschutz-Grundiermitteln nach Anspruch 20.

## KEINE ZEICHNUNG

35

40

45

50

55