



(19)

REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer:

AT 409 965 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: A 1928/2000

(51) Int. Cl.⁷: **C09D 163/00**

(22) Anmeldetag: 15.11.2000

(42) Beginn der Patentdauer: 15.05.2002

(45) Ausgabetag: 27.12.2002

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

PAAR WILLIBALD DR.
GRAZ, STEIERMARK (AT).

FEOLA ROLAND DR.
GRAZ, STEIERMARK (AT).

GMOSEN JOHANN
GRAZ, STEIERMARK (AT).

FRIEDL MAXIMILIAN
GRATKORN, STEIERMARK (AT).

(54) WÄSSRIGE BINDEMITTEL AUF BASIS VON EPOXIDHARZEN

AT 409 965 B

(57) Wasserverdünnbare kationisch stabilisierte Epoxidharze ZYX sind erhältlich durch Umsetzung in der ersten Stufe von aromatischen oder aliphatischen Epoxidverbindungen Z mit aliphatischen Aminen Y unter Bildung von Epoxid-Amin-Addukten ZY, die neutralisiert und anschließend in wässriger Dispersion mit einem weiteren Epoxidharz X in einer zweiten Stufe reagiert werden. Die Harze ZYX lassen sich ohne zusätzliche Härter zu wässrigen Lacken formulieren, die gute Korrosionsschutzwirkung zeigen.

Epoxidharze, insbesondere die üblicherweise kommerziell verwendeten auf Basis von Bisphenol A, sind in nicht modifizierter Form in Wasser unlöslich oder sehr schwer löslich. Grundsätzlich kann man durch Umsetzung von Epoxidharzen mit Aminen und anschließender Protonierung der basischen Gruppen wasserverdünnbare, kationisch stabilisierte Harze erhalten. Ebenso ist es möglich, durch Modifikation des Epoxidharzes mit nichtionischen hydrophilen Gruppen oder mit anionischen Gruppen eine begrenzte Löslichkeit zu erreichen, die ausreicht, um einer Dispersion des betreffenden modifizierten Epoxidharzes in Wasser eine ausreichende Stabilität zu verleihen. Solche Dispersionen sind mit (weiterem) Wasser verdünnbar. Unter "wasserverdünbar" wird hier verstanden, daß eine Dispersion in Wasser sich nicht spontan entmischt und auch bei Lagerung bei Raumtemperatur (23 °C) während mindestens 7 Tagen keine makroskopische Entmischung auftritt. Das modifizierte Epoxidharz kann dann aus der wäßrigen Dispersion verarbeitet werden, nach Entfernen des Wasseranteiles durch Verdunstung oder Eindringen in das Substrat verbleibt das Harz auf der Oberfläche und bildet bei zweckmäßiger Zusammensetzung der dispersen Phase einen koaleszierten Film, der durch Zusatz von geeigneten Härttern chemisch vernetzt werden kann. Da die kationischen Epoxid-Amin-Addukte naturgemäß aus der Ringöffnung der Epoxidgruppen sekundäre Hydroxylfunktionen aufweisen, eignen sich als Härtter Verbindungen, die mit Hydroxygruppen unter Addition oder Kondensation reagieren, sowie auch derartige Oligomere und Polymere, wie z.B. Melaminharze, Phenolharze und (blockierte) mehrfunktionelle Isocyanate.

Zur Erzielung der Wasserverdünbarkeit bei den kationisch modifizierten Epoxidharzen werden die basischen Gruppen der Epoxid-Amin-Addukte mit Säuren, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure oder Milchsäure teilweise (zu mehr als 5 %) oder vollständig neutralisiert, d.i. in die Salzform überführt. Dabei ist der Gehalt an basischen Aminogruppen im Epoxid-Amin-Addukt (beispielsweise gemessen über die Aminzahl, s.u.) und der Grad von deren Neutralisation (also Anteil an kationischen Gruppen) maßgeblich für das Ausmaß der Wasserverdünbarkeit.

Derartige, kationisch stabilisierte Epoxid-Amin-Addukte zählen zum Stand der Technik und wurden in der Patentliteratur schon vielfach beschrieben. Vor allem auf dem Gebiet der kataphoretischen Elektrotauchlackierung werden sie in Kombination mit blockierten di- oder oligofunktionellen Isocyanaten als Härtter-Komponente erfolgreich eingesetzt (siehe z.B. EP-A 0 249 850, EP-A 0 004 090, DE-A 30 41 700, DE-A 33 00 583, DE-A 33 11 513). Gegebenenfalls werden sie anschließend noch weiter mit Vernetzungskatalysatoren, Pigmenten, Füllstoffen und anderen Zusatzstoffen zu pigmentierten Lacken verarbeitet.

Es wurde nun gefunden, daß bestimmte wasserverdünnbare Epoxidharze, die durch eine Aufbaureaktion aus kationischen oder kationogenen mehrfunktionellen Vorprodukten mit Di- oder Polyepoxiden zugänglich sind, ohne zusätzliche Härtter zu Beschichtungen führen, die gute Haltung auf Metallen und mineralischen Untergründen aufweisen und einen ausgezeichneten Korrosionsschutz bieten.

Als "kationogen" werden solche Verbindungen bezeichnet, die bei Zusatz von Säuren in Gegenwart von Wasser Kationen bilden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher wasserverdünnbare kationisch stabilisierte Epoxidharze **ZYX**, enthaltend Strukturausteine abgeleitet von aromatischen oder aliphatischen Epoxidverbindungen **Z** mit mindestens einer Epoxidgruppe pro Molekül, aliphatischen Aminen **Y**, die mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, und Epoxidharzen **X** mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül, wobei die Mengen des Epoxidharzes **X**, des Epoxidharzes **Z** und des Amins **Y** so gewählt werden, daß die Anzahl der (bezüglich der Addition an eine Epoxidgruppe) reaktiven Hydroxyl- und/oder Amino-Gruppen des aus **Z** und **Y** gebildeten Epoxid-Amin-Addukts **ZY** mindestens gleich der der Epoxidgruppen in **X** ist. Bevorzugt werden als Komponente **Y** Mischungen von Aminen **Y₁** mit mindestens einer primären Aminogruppe und gegebenenfalls einer oder mehreren tertiären Aminogruppen und Aminen **Y₂** mit mindestens einer sekundären Aminogruppe und gegebenenfalls einer oder mehreren Hydroxylgruppen eingesetzt. Es ist ebenfalls möglich, das Epoxidharz **Z** zunächst mit einem Amin **Y₂** und anschließend mit einem Amin **Y₁** umzusetzen. Das Epoxid-Amin-Addukt **ZY** weist mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei sekundäre Hydroxylgruppen und mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei sekundäre oder tertiäre Aminogruppen auf.

Das Epoxid-Amin-Addukt **ZY** wird dann durch Säurezusatz zumindest teilweise (mindestens 5 % der basischen Aminogruppen werden in kationische Gruppen umgewandelt) neutralisiert und

anschließend durch Zusatz von Wasser unter Rühren in eine wäßrige Dispersion überführt. Diese Dispersion hat bevorzugt einen Festkörper-Massenanteil von 20 bis 60, insbesondere 25 bis 50 %. Zu dieser Dispersion, die dazu vorzugsweise auf eine Temperatur von mindestens 40 °C, bevorzugt 50 bis 90 °C, erwärmt wird, wird ein Epoxidharz **X** mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro 5 Molekül zugegeben, wobei die Mengen des Epoxidharzes **X** und des Epoxid-Amin-Adduktes **ZY** so gewählt werden, daß die Anzahl der (bezüglich der Addition an eine Epoxidgruppe) reaktiven Hydroxyl- und/oder Amino-Gruppen in **ZY** mindestens gleich der der Epoxidgruppen in **X** ist; bevorzugt ist die Anzahl dieser Hydroxylgruppen in **ZY** mindestens 10 % größer als die der Epoxidgruppen in **X**. Zur Reaktion von **X** und **ZY** wird solange bei einer Temperatur von 70 bis 99 °C, bevorzugt von 75 bis 98 °C gehalten, bis keine Epoxidgruppen in der Reaktionsmischung mehr 10 nachweisbar sind.

Die Epoxidharze **Z** haben mindestens eine, bevorzugt zwei 1,2-Epoxygruppen und sind aliphatisch oder aromatisch. Als Monoepoxide lassen sich Glycidyläther von einwertigen aliphatischen oder aliphatisch-aromatischen Alkoholen einsetzen, bevorzugt werden die Glycidyläther von 2-Äthylhexanol, Decanol, Tridecylalkohol, Stearylalkohol und Benzylalkohol. Ebenfalls einsetzen lassen sich Glycidylester von aliphatischen oder aromatischen Monocarbonsäuren wie Glycidylneopentanoat, Glycidylooctoat, Glycidylneodecanoat sowie insbesondere die kommerziell erhältlichen Mischungen von Glycidylestern von verzweigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 Kohlenstoffatomen. Selbstverständlich sind auch Mischungen der genannten Glycidyläther und -ester geeignet. Aliphatische Diepoxide sind beispielsweise zugänglich durch Epoxidation von Diolefinen wie 1,3-Butadien oder 1,5-Hexadien, oder durch Umsetzen von Epichlorhydrin mit Dihydroxyverbindungen wie 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder den oligomeren Äthylen- oder Propylenglykolen. Aromatische Diepoxide sind zugänglich durch Umsetzen von Dihydroxyaromataten wie Resorcin, Dihydroxydiphenyl, Dihydroxydiphenylsulfon oder Dihydroxybenzophenon mit 15 Epichlorhydrin. Besonders bevorzugt sind die Umsetzungsprodukte von Epichlorhydrin mit 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan oder 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)methan (Bisphenol A und Bisphenol F). Zusätzlich zu den genannten Diepoxiden lassen sich auch die Glycidyläther von drei- oder mehrwertigen Alkoholen wie Trimethyloläthan und -propan, Pentaerythrit, Ditrimethylolpropan und Dipentaerythrit sowie den Äthoxylierungs- und Propoxylierungsprodukten der genannten Alkohole 20 einsetzen, wobei im Mittel mindestens zwei und maximal zwanzig Äthoxy- bzw. Propoxygruppen für jede der Hydroxylgruppen der genannten Alkohole bevorzugt werden. Ebenfalls geeignet sind Glycidylester von zwei- oder mehrwertigen organischen Säuren, insbesondere von Carbonsäuren wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Iso- und Terephthalsäure, Trimellith- und Trimesinsäure sowie Benzophenontetracarbonsäure. Bevorzugt ist der spezifische Epoxidgruppengehalt 25 der eingesetzten Epoxidharze **Z** 0,5 bis 8 mol/kg ("EV-Wert" 125 bis 2000 g/mol), insbesondere 1 bis 6 mol/kg ("EV-Wert" 167 bis 1000 g/mol).

Der spezifische Epoxidgruppengehalt "**SEG**" ist definiert als der Quotient der Stoffmenge an Epoxidgruppen **n**(EP) in einer zu untersuchenden Probe und der Masse **m_B** dieser Probe (und ist damit der Kehrwert des sog. "EV-Wertes" oder des sog. "Epoxid-Äquivalentgewichts" (EEW), die in 40 der Einheit g/mol angegeben werden); die übliche (SI-) Maßeinheit ist "mol/kg":

$$\text{SEG} = n(\text{EP}) / m_B$$

Die Amine **Y** sind aliphatische lineare verzweigte oder cyclische Amine mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen. Die Gruppe der Amine **Y** umfaßt die Amine **Y1** mit mindestens einer primären Aminogruppe und gegebenenfalls einer oder mehreren Aminogruppen, die nicht primär sind, und die Amine **Y2** mit mindestens einer sekundären Aminogruppe und gegebenenfalls einer oder mehreren Hydroxylgruppen.

Die Amine **Y1** haben mindestens eine primäre und gegebenenfalls eine oder mehrere sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen. Bevorzugt werden Diamine und Tri- oder Tetramine mit zwei bzw. drei primären Aminogruppen. Als Diamine sind besonders geeignet Äthylendiamin, 1,2- und 1,3-Propylendiätnin, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, Diäthylentriamin, Triäthylentetramin und die höheren oligomeren Diaminoäthylenimine, 1,2-, 1,3- und 1,4-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin und 1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexan. Geeignet sind auch primäre Mono- und Diamine mit tertiären Aminogruppen, mit mindestens einer primären und mindestens einer tertiären Amino-

gruppe und 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkylreste der tertiären Aminogruppe bevorzugt ausgewählt sind aus linearen und verzweigten Alkylresten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Methyl-, Äthyl-, n- und iso-Propyl- sowie n-, sek.- und iso-Butyl-Resten, bevorzugt werden 3-(N,N-Dimethylamino)-propylamin, 3-(N,N-Diäthylamino)-propylamin, N-(2-Aminoäthyl)morpholin und N,N'-Bis(2-aminoäthyl)piperazin sowie Triamine, z.B. Tris(2-aminoäthyl)amin. Besonders bevorzugt sind Äthylendiamin, Diäthylentriamin und 1,4-Diaminobutan sowie N,N-Dimethyl- oder N,N-Diäthylaminopropylamin.

Die Amine **Y2** haben mindestens eine sekundäre Aminogruppe und gegebenenfalls eine oder mehrere Hydroxylgruppen. Beispiele für geeignete Amine sind Diäthanolamin, Diisopropanolamin, N-2-Hydroxyäthylpiperazin und 2-Methylaminoäthanol.

Werden Mischungen der Amine **Y1** und **Y2** eingesetzt, so ist es bevorzugt, deren Mengen so zu wählen, daß die Anzahl der aminischen Wasserstoffatome in **Y2** zwischen 50 und 150 %, bevorzugt zwischen 75 und 125 %, der Anzahl der aminischen Wasserstoffatome in **Y1** liegt.

Bevorzugt werden für die Neutralisation der Addukte **ZY** organische einbasige Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Citronensäure oder Weinsäure eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, anorganische mehrbasige Säuren wie Phosphorsäure oder Borsäure sowie deren Teilester einzusetzen.

Die Epoxidharze **X** haben mindestens zwei 1,2-Epoxygruppen und sind aliphatisch oder aromatisch. Aliphatische Diepoxide sind beispielsweise zugänglich durch Epoxidation von Diolefinen wie 1,3-Butadien oder 1,5-Hexadien, oder durch Umsetzen von Epichlorhydrin mit Dihydroxyverbindungen wie 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder den oligomeren Äthylen- oder Propylenglykolen. Aromatische Diepoxide sind zugänglich durch Umsetzen von Dihydroxyaromaten wie Resorcin, Dihydroxydiphenyl, Dihydroxydiphenylsulfon oder Dihydroxybenzophenon mit Epichlorhydrin. Besonders bevorzugt sind die Umsetzungsprodukte von Epichlorhydrin mit 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan oder 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)methan (Bisphenol A und Bisphenol F). Zusätzlich zu den genannten Diepoxiden lassen sich auch die Glycidyläther von drei- oder mehrwertigen Alkoholen wie Trimethyloläthan und -propan, Pentaerythrit, D trimethylolpropan und Dipentaerythrit sowie den Äthoxylierungs- und Propoxylierungsprodukten der genannten Alkohole einsetzen, wobei im Mittel mindestens zwei und maximal zwanzig Äthoxy- bzw. Propoxygruppen für jede der Hydroxylgruppen der genannten Alkohole bevorzugt werden. Ebenfalls geeignet sind Glycidylester von zwei- oder mehrwertigen organischen Säuren, insbesondere von Carbonsäuren wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Iso- und Terephthalsäure, Trimellith- und Trimesinsäure sowie Benzo phenontetracarbonsäure. Bevorzugt ist der spezifische Epoxidgruppengehalt der eingesetzten Epoxidharze **X** 0,6 bis 10 mol/kg ("EV-Wert" 125 bis 2000 g/mol), insbesondere 1,2 bis 6 mol/kg ("EV-Wert" 167 bis 1000 g/mol). Es ist weiter bevorzugt, für die Epoxidharze **X** solche auszuwählen, deren spezifischer Epoxidgruppengehalt SEG (X) höher ist als der Wert SEG (Z) der Epoxidharze **Z**. Insbesondere ist SEG (X) : SEG (Z) = 1,2 bis 5, bevorzugt 1,5 bis 4.

Die Harze **ZYX** weisen bevorzugt Aminzahlen von 40 bis 150 mg/g, und Hydroxylzahlen von 30 bis 150 mg/g auf, jeweils bezogen auf die Masse des Festharzes. Ihr Staudinger-Index beträgt bevorzugt zwischen 30 und 100 cm³/g, gemessen in N-Methylpyrrolidon bei Raumtemperatur (23 °C).

Die früher so bezeichnete "Grenzviskositätszahl", nach DIN 1342, Teil 2.4, "Staudinger-Index" J_g genannt, ist der Grenzwert der Staudinger-Funktion J_v bei abnehmender Konzentration und Schubspannung, wobei J_v die auf die Massenkonzentration $\beta_B = m_B / V$ des gelösten Stoffes B (mit der Masse m_B des Stoffes im Volumen V der Lösung) bezogene relative Viskositätsänderung ist, also $J_v = (\eta_r - 1) / \beta_B$. Dabei bedeutet $\eta_r - 1$ die relative Viskositätsänderung, gemäß $\eta_r - 1 = (\eta - \eta_s) / \eta_s$. Die relative Viskosität η_r ist der Quotient aus der Viskosität η der untersuchten Lösung und der Viskosität η_s des reinen Lösungsmittels. (Die physikalische Bedeutung des Staudinger-Index ist die eines spezifischen hydrodynamischen Volumens des solvatisierten Polymerknäuels bei unendlicher Verdünnung und im Ruhezustand.) Die üblicherweise für J verwendete Einheit ist "cm³/g", früher häufig "dl/g".

Die Aminzahl "AZ" ist gemäß DIN 53 176 definiert als der Quotient derjenigen Masse m_{KOH} an Kaliumhydroxid, die genausoviel Säure zur Neutralisation verbraucht wie eine zu untersuchende Probe, und der Masse m_B dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist "mg/g".

Die Hydroxylzahl "OHZ" ist gemäß DIN 53 240 definiert als der Quotient derjenigen Masse m_{KOH} an Kaliumhydroxid, die genausoviel Hydroxylgruppen aufweist wie eine zu untersuchende Probe, und der Masse m_B dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist "mg/g".

5 Die erhaltenen Dispersionen der Harze ZYX in Wasser weisen Festkörper-Massenanteile von ca. 20 bis ca. 60 % auf. Sie bilden nach dem Trocknen auf beliebigen Substraten, insbesondere auf metallischen Substraten wie Stahlblechen, Aluminium, verzinkten Eisenblechen, phosphatierten Eisenblechen, oder auf Kunststoffen und mineralischen Untergründen wie Beton, Putz oder Stein harte und zähe Filme, die eine gute Chemikalienbeständigkeit und Wasserbeständigkeit sowie guten Glanz aufweisen.

10 Die Harze ZYX lassen sich als Alleinbindemittel in wäßrigen Lacken einsetzen, wobei übliche Pigmente und Lackadditive wie Fließverbesserer, Entschäumer, Konservierungsmittel und Koaleszenzhilfsmittel eingesetzt werden können. Die Lacke lassen sich auf allen genannten Substraten 15 auftragen und bilden nach dem Trocknen Beschichtungen mit guter Beständigkeit und guter Korrosionsschutzwirkung.

15 In den nachfolgenden Beispielen bedeuten ebenso wie im vorhergehenden Text alle Angaben mit der Einheit "%" Massenanteile (Quotient der Masse des betreffenden Stoffes und der Masse der Mischung), soweit nicht anders angegeben. Konzentrationsangaben in "%" sind Massenanteile des gelösten Stoffes in der Lösung (Masse des gelösten Stoffes, dividiert durch die Masse der 20 Lösung).

Beispiele:

Beispiel 1: Herstellung des Bindemittels

25 960 g eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A (SEG = 2,08 mol/kg) wurden mit 105 g Diäthanolamin und 65 g Diäthylaminopropylamin zu einer 70 %igen Lösung in Methoxypropanol gelöst. Die Lösung wurde auf 95 bis 100 °C erwärmt und bei dieser Temperatur solange gehalten, bis keine freien Epoxidgruppen mehr nachweisbar waren. Durch Zugabe von Essigsäure (50 mmol 30 auf 100 g des Festharzes, also in diesem Fall 33,9 g) wurden die Amingruppen neutralisiert. Die neutralisierte Harzlösung wurde mit Wasser verdünnt zu einer Dispersion mit einem Festkörper-Massenanteil von 35 %.

Nach Erwärmen auf 80 °C wurde zu der wäßrigen Dispersion 200 g eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A (SEG = 5,26 mol/kg) zugegeben. Die Mischung wurde so lange unter Rühren bei 80 bis 95 °C gehalten, bis keine Epoxidgruppen in der Reaktionsmischung mehr nachweisbar waren. Das Harz hatte einen Staudinger-Index von 70 cm³/g, gemessen in N-Methylpyrrolidon bei 23 °C.

Beispiel 2: Herstellung eines Lackes

40 Die Bindemittel-Dispersion aus Beispiel 1 wurde durch Zugabe von entionisiertem Wasser auf einen Festkörper-Massenanteil von 33 % eingestellt. Zu 250 g der erhaltenen Dispersion wurden 102 g Titandioxidpigment (Kronos[®] CL 2000), 46 g Talcum ([®]Microtalc AT Extra der Fa. Norwegian Talc) und 23 g Zinkphosphat ([®]Heukophos ZPO der Fa. Heubach) als Aktivpigment versetzt und 45 die Mischung auf einer Perlmühle angerieben. Der resultierende Lack wurde auf ein nicht vorbehandeltes Stahlblech mit einer Trockenfilm-Schichtdicke von 40 µm aufgetragen. Nach 24 Stunden Trocknung bei Raumtemperatur wurde eine Pendelhärte nach König von 97 s gemessen. Das Blech wurde einem Salzsprühtest (ASTM B 117-64, 120 Stunden) unterzogen, die Unterwandlung am Schnitt betrug 0,5 mm.

50 Es zeigte sich, daß ein mit diesem Bindemittel hergestellter Lack ohne Härter in angemessener Zeit zu einem harten Film trocknet. Die Korrosionsschutzwirkung ist ausgezeichnet.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Wasserverdünnbare, durch zumindest teilweise Neutralisation kationisch stabilisierte Epoxidharze **ZYX**, enthaltend Strukturbausteine abgeleitet von aromatischen oder aliphatischen Epoxidverbindungen **Z** mit mindestens einer Epoxidgruppe pro Molekül, aliphatischen Aminen **Y**, die mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, und Epoxidharzen **X** mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül, wobei die Mengen des Epoxidharzes **X**, des Epoxidharzes **Z** und des Amins **Y** so gewählt sind, daß die Anzahl der (bezüglich der Addition an eine Epoxidgruppe) reaktiven Hydroxyl- und/oder Aminogruppen des aus **Z** und **Y** gebildeten Epoxid-Amin-Addukts **ZY** mindestens gleich der der Epoxidgruppen in **X** ist.
2. Wasserverdünnbare, kationisch stabilisierte Epoxidharze **ZYX** nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Amine **Y** ausgewählt sind aus Aminen **Y1** mit mindestens einer primären Aminogruppe und gegebenenfalls einer oder mehreren tertiären Aminogruppen und Aminen **Y2** mit mindestens einer sekundären Aminogruppe und gegebenenfalls einer oder mehreren Hydroxylgruppen.
3. Wasserverdünnbare, kationisch stabilisierte Epoxidharze **ZYX** nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Amine **Y** Mischungen sind aus Aminen **Y1** mit mindestens einer primären Aminogruppe und gegebenenfalls einer oder mehreren tertiären Aminogruppen und Aminen **Y2** mit mindestens einer sekundären Aminogruppe und gegebenenfalls einer oder mehreren Hydroxylgruppen.
4. Wasserverdünnbare, kationisch stabilisierte Epoxidharze **ZYX** nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidharze **Z** zwei 1,2-Epoxygruppen aufweisen.
5. Wasserverdünnbare, kationisch stabilisierte Epoxidharze **ZYX** nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidharze **Z** abgeleitet sind von Bisphenol A oder Bisphenol F oder deren Mischungen.
6. Wasserverdünnbare, kationisch stabilisierte Epoxidharze **ZYX** nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidharze **X** ausgewählt sind aus Epoxidharzen abgeleitet von Bisphenol A, Bisphenol F, deren Mischungen, sowie Glycidylethern von mehrwertigen Alkoholen ausgewählt aus Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Ditrimethylolethan und -propan und Dipentaerythrit sowie deren Ethoxylierungs- und Propoxylierungsprodukten.
7. Wasserverdünnbare, kationisch stabilisierte Epoxidharze **ZYX** nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Harze Aminzahlen von 40 bis 150 mg/g und Hydroxylzahlen von 30 bis 150 mg/g aufweisen und ihr Staudinger-Index zwischen 30 und 100 cm³/g (gemessen in N-Methylpyrrolidon) liegt.
8. Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren, kationisch stabilisierten Epoxidharzen **ZYX**, dadurch gekennzeichnet, daß in einer ersten Stufe aromatische oder aliphatische Epoxidverbindungen **Z** mit aliphatischen Aminen **Y**, ausgewählt aus Aminen **Y1** mit mindestens einer primären Aminogruppe und Aminen **Y2** mit mindestens einer sekundären Aminogruppe, umgesetzt werden zu einem Epoxid-Amin-Addukt **ZY**, dieses anschließend durch Säurezusatz zumindest teilweise neutralisiert und in eine wäßrige Dispersion überführt wird, und anschließend in einer zweiten Stufe mit einer Epoxidverbindung **X** umgesetzt wird, wobei die Menge an **X** so bemessen ist, daß die Anzahl der bezüglich der Addition an eine Epoxidgruppe reaktiven Hydroxyl- und/oder Aminogruppen in **ZY** um mindestens 10 % größer ist als die Zahl der Epoxidgruppen in **X**, und daß die Umsetzung von **ZY** und **X** so lange vorgenommen wird, bis keine Epoxidgruppen mehr in der Reaktionsmischung nachweisbar sind.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidverbindungen **Z** zuerst mit einem Amin **Y2** mit mindestens einer sekundären Aminogruppe und anschließend mit einem Amin **Y1** mit mindestens einer primären Aminogruppe umgesetzt werden.
10. Wäßrige Lacke, enthaltend wasserverdünnbare, kationisch stabilisierte Epoxidharze **ZYX** nach Anspruch 1 als Bindemittel.

A T 4 0 9 9 6 5 B

KEINE ZEICHNUNG

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55