



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 400 148 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2606/93

(51) Int.Cl.⁶ : **C09D 133/00**
C09D 5/02

(22) Anmeldetag: 23.12.1993

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 2.1995

(45) Ausgabetag: 25.10.1995

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

KRIESSMANN INGO DR.
GRAZ, STEIERMARK (AT).
WILFINGER WERNER DR.
GRAZ, STEIERMARK (AT).
GOSSAK KURT
GRAZ, STEIERMARK (AT).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASSERVERDÜNNBAREN LACKBINDEMITTELN AUF DER BASIS VON
ACRYLATCOPOLYMERISATEN UND DEREN VERWENDUNG

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren Lackbindemitteln auf der Basis von Acrylatcopolymerisaten, die durch die Umsetzung einer Polycarboxylkomponente mit einer Epoxidgruppen aufweisenden Polyhydroxylkomponente und eine nachfolgende, zumindest teilweise Neutralisation der Carboxylgruppen erhalten werden.

Als Epoxidgruppen enthaltende Monomere für die Polyhydroxylkomponente werden Glycidyl(meth)acrylat und/oder Glycidylallylether in Anteilen von 0,5 bis 3 Gew.-% verwendet.

Die Lackbindemittel eignen sich besonders zur Formulierung von hochwertigen hitzehärtbaren Decklacken mit einem niedrigen Gehalt an organischen Hilfslösemitteln.

AT 400 148 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren Lackbindemitteln auf der Basis von Acrylatcopolymerisaten und deren Verwendung zur Formulierung von Wasserverdünnbaren Decklacken mit einem niedrigen Gehalt an organischen Hilfslösemitteln.

Wasserverdünnbare Bindemittel, die durch partielle Kondensation einer nach Neutralisation der Carboxylgruppen wasserlöslichen Polycarboxylkomponente mit einer harzartigen, im wesentlichen nicht wasserverdünnbaren Polyhydroxylkomponente erhalten werden, und die sich durch ein günstiges Viskositätsverhalten beim Verdünnen mit Wasser auszeichnen, werden in einer Reihe von Schutzrechten beansprucht, beispielsweise in den AT-PS 328 587, AT-PS 379 607, AT-PS 388 738, AT-PS 388 382 und AT-PS 396 244.

Die Herstellung von Acrylatcopolymerisaten gemäß der AT-PS 396 244 erfordert einen hohen Aufwand an begleitenden analytischen Kontrollmaßnahmen, um eine gleichbleibende Qualität dieser Produkte zu gewährleisten.

Es wurde nun gefunden, daß sich durch die Umsetzung einer Polycarboxylkomponente mit einer Epoxidgruppen aufweisenden Polyhydroxylkomponente die Herstellung derartiger wasserverdünnbarer Acrylatcopolymerisate einfacher, schneller und besser reproduzierbar durchführen läßt.

Die Erfindung betrifft demgemäß ein Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren Lackbindemitteln auf der Basis von Acrylatcopolymerisaten, welche durch die Umsetzung einer Polycarboxylkomponente mit einer Polyhydroxylkomponente und eine nachfolgende, zumindest teilweise Neutralisation der Carboxylgruppen erhalten werden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

(A) 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Feststoffgehalt, eines Acrylatcopolymerisats als Polycarboxylkomponente mit einer Säurezahl von 70 bis 240 mg KOH/g, vorzugsweise von 100 bis 200 mg KOH/g, welches in Form eines Lösungspolymerisats aus

(Aa) 67 bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäurealkylester, welche einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen aufweisen, wobei diese Ester in einem Anteil von bis zu 50 Gew.-% durch aromatische Vinylverbindungen, vorzugsweise Styrol, ersetzt sein können, und

(Ab) 10 bis 33 Gew.-% α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, vorzugsweise (Meth)acrylsäure,

hergestellt wurde,

(B) 60 bis 85 Gew.-%, bezogen auf Feststoffgehalt, eines Acrylatcopolymerisats als Polyhydroxylkomponente mit einer Hydroxylzahl von 90 bis 250 mg KOH/g, vorzugsweise von 110 bis 180 mg KOH/g, und einem Epoxidäquivalent von 3,5 bis 26,0 Milliäquivalenten/100 g Feststoff, welches in Form eines Lösungspolymerisats aus

(Ba) 40 bis 79,5 Gew.-% (Meth)acrylsäurealkylester, welche einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen aufweisen, wobei diese Ester in einem Anteil von bis zu 50 Gew.-% durch aromatische Vinylverbindungen, vorzugsweise Styrol, ersetzt sein können,

(Bb) 20 bis 59,5 Gew.-% Monoester der (Meth)acrylsäure mit Diolen, welche einen Alkylrest mit 2 bis 4 C-Atomen oder einen Oxyalkylrest mit 6 bis 12 C-Atomen aufweisen, sowie

(Bc) 0,5 bis 3 Gew.-% eines Epoxidgruppen aufweisenden Monomeren

hergestellt wurde, wobei sich die Angaben für die Säurezahl und die Hydroxylzahl immer auf den Feststoff beziehen und die Summen der Prozentzahlen für die Komponenten (A) und (B) bzw. (Aa) und (Ab) bzw. (Ba) bis (Bc) jeweils 100 ergeben müssen,

mischt, mit der Maßgabe, daß die Mischung eine Säurezahl von mindestens 25 mg KOH/g aufweist, unter Vakuum das Lösemittel entfernt, bis der Feststoffgehalt des Ansatzes mindestens 95 Gew.-% beträgt, den Ansatz mit einem wassertoleranten Hilfslösemittel auf einen Feststoffgehalt von 85 bis 93 Gew.-% verdünnt und anschließend die Mischung bei einer Temperatur von 100 bis 150 °C, vorzugsweise von 110 bis 130 °C, so lange hält, bis das Epoxidäquivalent des Ansatzes auf weniger als 0,2 Milliäquivalente/100 g Feststoff gefallen ist.

Die Erfindung betrifft weiters die Verwendung der nach diesem Verfahren hergestellten Bindemittel zur Formulierung von wasserverdünnbaren Decklacken mit einem niedrigen Gehalt an organischen Hilfslösemitteln.

Im Vergleich zu dem in der AT-PS 396 244 beschriebenen Verfahren ist es mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich, ähnlich zusammengesetzte wasserverdünnbare Acrylatcopolymerisate bei einfacher Versuchsführung, kurzer Reaktionsdauer und ohne Gefahr des Gelierens herzustellen. Damit formulierte Lacke entsprechen in ihren anwendungstechnischen Eigenschaften, wie minimale Ablaufneigung, rasche Lösemittelabgabe und sehr guter Verlauf, sowie in der Glibungsbeständigkeit und Wetterfestigkeit der eingebrannten Filme sehr gut den Anforderungen der Industrie, insbesondere der Automobilindustrie.

Die Komponenten (A) und (B) werden in bekannter Weise durch Lösungspolymerisation, vorzugsweise in Alkoholen oder Glykolethern, hergestellt. Dabei werden die Monomeren in den im Hauptanspruch angegebenen Mengenverhältnissen eingesetzt.

Als Monomerenkomponente (Aa) bzw. (Ba) werden (Meth)acrylsäureester von Alkanolen mit 1 bis 12 C-Atomen, sowie gegebenenfalls anteilig, d.h. bis zu 50 Gew.-%, auch aromatische Vinylmonomere, insbesondere Styrol, verwendet.

Die Komponente (Ab) besteht vorzugsweise aus Acryl- oder Methacrylsäure, doch können gegebenenfalls auch andere α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, wie Maleinsäure und deren Halbester, eingesetzt werden.

Als Komponente (Bb) werden Monoester der (Meth)acrylsäure mit Diolen, welche 2 bis 4 C-Atome aufweisen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol bzw. die entsprechenden isomeren Verbindungen, eingesetzt. Weiters können auch Monoester von Ethergruppen enthaltenden Alkandiolen mit 6 bis 12 C-Atomen verwendet werden, beispielsweise Tri- oder entsprechende Polyethylenglykolmono(meth)acrylsäureester bzw. Di- oder entsprechende Polypropylenglykolmono(meth)acrylsäureester.

Epoxidgruppen aufweisende Monomere als Komponente (Bc) sind vorzugsweise Glycidyl(meth)acrylat und Glycidylallylether.

Die Polycarboxylkomponente (A) hat eine Säurezahl von 70 bis 240 mg KOH/g, vorzugsweise von 100 bis 200 mg KOH/g.

Die Hydroxylzahl der Polyhydroxylkomponente (B) liegt zwischen 90 und 250 mg KOH/g, vorzugsweise zwischen 110 und 180 mg KOH/g, und das Epoxidäquivalent beträgt 3,5 bis 26,0 Milliäquivalente/100 g Feststoff.

Die Komponenten (A) und (B) werden in einem Verhältnis, bezogen auf Feststoffgehalt, zwischen 15 : 85 und 40 : 60 gemischt, mit der Maßgabe, daß die Mischung eine Säurezahl von mindestens 25 mg KOH/g aufweist. Die Lösemittel werden anschließend unter Vakuum weitgehend entfernt und durch wassertolerante Hilfslösemittel, wie Alkohole oder Glykolether, teilweise ersetzt, sodaß der Feststoffgehalt der Mischung 85 bis 93 Gew.-% beträgt.

Die Umsetzung der Polycarboxylkomponente (A) mit der Epoxidgruppen aufweisenden Polyhydroxylkomponente (B) erfolgt bei 100 bis 150 °C, vorzugsweise bei 110 bis 130 °C, bis das Epoxidäquivalent des Ansatzes auf weniger als 0,2 Milliäquivalente/100 g Feststoff gefallen ist. Anschließend wird ein geeignetes Neutralisationsmittel, wie Ammoniak und/oder ein Alkylamin und/oder ein Alkanolamin, zugegeben und mit Wasser auf den gewünschten Feststoffgehalt verdünnt.

Die Formulierung von wasserverdünnbaren Lacken unter Verwendung der erfindungsgemäßen Bindemittel in Kombination mit Vernetzungskomponenten und deren Applikation ist dem Fachmann bekannt und in der einschlägigen Literatur ausführlich beschrieben.

Die erfindungsgemäß hergestellten Bindemittel sind für ofentrocknende Decklacke, wie für Automobildecklacke, Elektrogerätelacke und ähnliche Anwendungsgebiete geeignet. Vor allem können sie auch zur Formulierung von Klarlacken nach dem base coat/clear coat-Verfahren für die Autodecklackierung herangezogen werden. Von wesentlichem Vorteil ist die Möglichkeit, mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln Lacke mit einem sehr niedrigen Gehalt an organischen Hilfslösemitteln zu formulieren.

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

1. Herstellung der in den Beispielen verwendeten Polycarboxylkomponenten (A) und Polyhydroxylkomponenten (B)

Die Copolymerisate wurden in bekannter Weise durch Lösungspolymerisation in Isopropanol entsprechend einem berechneten Feststoffgehalt von 50 Gew.-% für die Komponenten (A) bzw. 65 Gew.-% für die Komponenten (B) hergestellt. Die Mengenverhältnisse und Kennzahlen sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

2. Beispiele 1 bis 5

Herstellung der Acrylatcopolymerisate (AB1) bis (AB5)

Die Komponenten (A) und (B) werden in den Mengenverhältnissen gemäß Tabelle 2 gemischt. Das Isopropanol wird unter Vakuum entfernt, bis der Feststoffgehalt des Ansatzes mindestens 95 Gew.-% beträgt. Nach Verdünnen des Ansatzes mit Dipropylenglykolmonomethylether auf einen Feststoffgehalt von

ca. 90 Gew.-% wird die Mischung bei einer Temperatur von 110 bis 120 °C so lange gehalten, bis das Epoxidäquivalent des Ansatzes auf weniger als 0,2 Milliäquivalente/100 g Feststoff gefallen ist. Nach dem Ende der Umsetzung wird auf 95 °C gekühlt, neutralisiert und mit deionisiertem Wasser verdünnt.

Die Kennzahlen für die Produkte gemäß den Beispielen 1 bis 5 finden sich ebenfalls in der Tabelle 2.

5

Analytische Bestimmung des Epoxidäquivalents:
(Milliäquivalente Epoxidgruppen / 100 g Feststoff)

Ca. 0,2 g der Probe werden auf einer Analysenwaage genau eingewogen und in 25 ml einer Mischung aus 4 Teilen Dichlormethan/1 Teil Eisessig unter leichtem Erwärmen gelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 0,5 g Tetrabutylammoniumjodid hinzugefügt. Nach der Zugabe von 3 Tropfen Kristallviolett (0,1%ig in Eisessig) titriert man mit 0,1 n Perchlorsäure in Eisessig von blauviolett bis zum Umschlag nach grasgrün (grün ohne Blaustich!). Parallel zur Probe muß ein Blindwert ohne Harzeinwaage bestimmt werden.

15

$$\text{Epoxidäquivalent} = \frac{(A - B) \times 0,1 \times f}{\text{Einwaage (g)}}$$

20 A = Verbrauch ml 0,1 n Perchlorsäure für Probe
B = Verbrauch ml 0,1 n Perchlorsäure für Blindwert
f = Faktor der 0,1 n Perchlorsäure

Bestimmung des Faktors der 0,1 n Perchlorsäure:

25

In einem 300 ml Erlenmeyerkolben werden ca. 200 mg Kaliumhydrogenphthalat p.A. auf der Analysenwaage genau eingewogen, 30 ml Eisessig und 3 Tropfen Kristallviolett (0,1%ig in Eisessig) hinzugefügt und mit 0,1 n Perchlorsäure in Eisessig auf den Farbumschlag von violett auf deutlich grün titriert.

30

$$f = \frac{E}{V \times 20,422}$$

35 E = Einwaage Kaliumhydrogenphthalat p.A. in Milligramm
V = ml Verbrauch 0,1 n Perchlorsäure in Eisessig

40

45

50

55

Tabelle 1

		KOMPONENTE				
		(A1)	(A2)	(A3)		
5	(Aa)	Ethylacrylat	-	-	25	
10		Butylacrylat	-	-	35	
		2-Ethylhexylacrylat	25	30	-	
		Methylmethacrylat	-	-	30	
15		Isobutylmethacrylat	18	27	-	
		Styrol	26	18,5	-	
	(Ab)	Acrylsäure	31	-	10	
		Methacrylsäure	-	24,5	-	
20		Säurezahl mg KOH/g	241	160	78	
			Komponente			
			(B1)	(B2)	(B3)	(B4)
25	(Ba)	Ethylacrylat	-	-	19	-
		Butylacrylat	27	-	14	-
		2-Ethylhexylacrylat	-	26	-	-
30		Methylmethacrylat	-	-	27	20
		Isobutylmethacrylat	14,5	18	-	24
		Styrol	31	24,2	-	-
35	(Bb)	2-Hydroxyethylacrylat	14,5	-	-	-
		4-Hydroxybutylacrylat	-	-	9	33
		2-Hydroxyethylmethacrylat	-	31	30	21
40		Tripropylenglykolmethacrylat	10	-	-	-
	(Bc)	Glycidylacrylat	-	-	1	-
		Glycidylmethacrylat	-	0,8	-	2
45		Glycidylallylether	3	-	-	-
		Hydroxylzahl mg KOH/g	99	137	169	226
50		Epoxidäquivalent mÄqu./100 g FH	26,3	5,6	7,8	14,1

Tabelle 2

(alle Mengenangaben beziehen sich auf Feststoffgehalt)						
5	Beispiel	1 (AB1)	2 (AB2)	3 (AB3)	4 (AB4)	5 (AB5)
	Menge/Komponente (A)	20 (A1)	15 (A1)	25 (A2)	30 (A2)	40 (A3)
	Menge/Komponente (B)	80 (B2)	85 (B1)	75 (B2)	70 (B3)	60 (B4)
10	Säurezahl mg KOH/g der Mischung	48	36	40	48	31
	Feststoffgehalt Gew.-% ¹⁾	90,3	89,0	91,5	91,3	92,0
	Additionsreaktion min/ ° C	20/115	30/120	30/120	15/115	30/115
	Epoxidäquivalent ²⁾ mÄqu./100 g FH	0,15	0,12	0,12	0,18	0,08
15	Neutralisationsmittel	DMA	DMA	DMA	TEA	DMA
	Neutralisationsgrad (% der COOH-Gruppen)	70	80	90	80	100
	Verdünnung mit H ₂ O auf Gew.-% Feststoffgehalt/ Lieferform	43,8	45,2	42,3	43,5	41,8
20	pH-Wert der 10%igen Lösung (20 ° C)	8,1	8,4	8,7	8,3	8,9
	Gew.-% organisches Lösemittel und Amin in Lieferform	7,0	7,7	6,3	7,5	5,7

¹⁾ Gew.-% Feststoffgehalt der Mischung nach der Zugabe von Dipropylenglykolmonomethylether
²⁾ nach Ende der Umsetzung

25 DMA = Dimethylethanolamin
TEA = Triethylamin

3. Lacktechnische Prüfung der Acrylatcopolymerisate (AB1) bis (AB5)

Die erfindungsgemäß hergestellten Bindemittel wurden als Klarlacke in einem Metalleffekt base coat/clear coat-System und als Weißlacke geprüft. Die Rezepturen sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefaßt.

Die Indices 1) bis 9) in den Tabellen 3 und 4 bedeuten:

- 1) Handelsübliches Melaminharz, mittelreaktiv, 85%ig in Wasser (Cymel® 373, Cyanamid)
- 2) Handelsübliches Silicon-Verlaufsmittel für wasserverdünnbare Lacke (Additol® XW 329, Hoechst)
- 3) Handelsübliche Lichtschutzmittelkombination Benzotriazol-UV-Absorber (Tinuvin® 1130, Ciba-Geigy) mit sterisch gehindertem Amin (Tinuvin® 292, Ciba-Geigy) im Verhältnis 1 : 1
- 4) Handelsüblicher Entschäumer auf Basis von Acetylendiolen (Surfinol® E 104/50 %, Air-Products)
- 5) Vollentsalztes Wasser
- 6) HS-Wert als Maßzahl für den Gehalt an flüchtigen organischen Lösemitteln:

$$\text{HS-Wert} = \frac{\text{Gew.-% Lack-Feststoffgehalt (LF)} \times 100}{\text{Gew.-% LF} + \text{Gew.-% Hilfslösemittel} + \text{Gew.-% Amin}}$$

- 7) Auslaufzeit nach DIN 53211/23 °C in Sekunden
- 8) Gehalt an organischen Hilfslösemitteln und Amin in Gew.-%
- 9) Handelsübliches Titandioxid (Kronos® CL 310, Kronos)

Die Lackansätze wurden mit Dimethylethanolamin auf einen pH-Wert von 7,5 bis 9,0 eingestellt und mit deionisiertem Wasser auf eine Viskosität entsprechend einer Auslaufzeit nach DIN 53211/23 °C von ca. 32 Sekunden verdünnt.

Die Applikation der Klarlacke erfolgte auf beschichtete Stahlbleche (Zinkphosphatierung, kathodisch abgeschiedener Elektrotauchlack, Füller, Metalleffektbase coat, wobei in der Automobilindustrie eingesetzte Produkte verwendet wurden) durch Spritzen bei 23 °C und 60 % rel. Luftfeuchtigkeit. Nach einer Abluftzeit von 10 Minuten und einer Vortrockenzeit von 10 Minuten bei 80 °C wurden die Lacke 30 Minuten bei 140 °C eingebrannt.

AT 400 148 B

Die Weißlacke wurden auf beschichtete Stahlbleche (Zinkphosphatierung, kathodisch abgeschiedener Elektrotauchlack, Füller, wobei in der Automobilindustrie eingesetzte Produkte verwendet wurden) in analoger Weise appliziert und eingebrannt.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengefaßt, die Indices (1) bis (4) bedeuten:

- 5 (1) gemessen mit einem Glanzmeßgerät der Marke Byk Type Colourgloss 2 bei einem Winkel von 60°
(2) Ein acetongetränkter Wattebausch wird auf den Lackfilm gelegt und die Zeit bis zur Erweichung des Films gemessen
(3)
+ : der Lackfilm ist nach einer Wasserlagerung bei 40 °C nach 240 Stunden unverändert
10 (+): der Lackfilm ist nach einer Wasserlagerung bei 40 °C nach 240 Stunden erweicht, er regeneriert sich jedoch nach ca. zwei Stunden Lagerung bei Raumtemperatur
(4) bei keilförmigem Lackauftrag (max. 60 µm, mind. 15 µm) wird ab der angegebenen Schichtstärke im eingebrannten Lackfilm Bläschenbildung bzw. Abrinnen festgestellt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 3

5

10

15

20

25

30

35

40

Acrylatcopolymerisat (AB) /Lieferform	Klarlack			
	1	2	3	4
(AB1)	72,5			
(AB2)		63,8		
(AB3)			75,0	
(AB4)				69,1
Melaminharz ¹⁾	12,5	11,3	16,0	15,3
Verlaufmittel ²⁾	0,3	0,3	0,2	0,2
Lichtschutzmittel ³⁾	1,4	1,4	1,2	1,2
Entschäumer ⁴⁾	0,5	0,5	0,5	0,5
H ₂ O ⁵⁾	12,8	22,7	7,1	13,8
	100	100	100	100
(AB) : MF-Harz ^{*)}	75:25	75:25	70:30	70:30
Feststoffgehalt in Gew.-%	44,3	40,4	46,9	44,6
HS-Wert ⁶⁾	89,3	88,6	90,4	89,2
pH-Wert	8,2	8,3	8,7	8,7
Viskosität ⁷⁾	29	29	30	30
LM + A im Lack ⁸⁾	5,3	5,2	5,0	5,4

*) bezogen auf Feststoff

45

50

55

Tabelle 4

Acrylatcopolymerisat (AB) /Lieferform	Weißlack		
	1	2	3
(AB1)	47,8		
(AB3)		46,3	
(AB5)			51,0
Melaminharz ¹⁾	8,2	9,9	10,7
TiO ₂ ⁹⁾	23,0	24,8	23,3
Verlaufmittel ²⁾	0,2	0,2	0,2
Entschäumer ⁴⁾	0,4	0,4	0,4
H ₂ O ⁵⁾	20,4	18,4	14,4
	100	100	100
(AB) : MF-Harz ^{*)}	75:25	70:30	70:30
Feststoffgehalt in Gew.-%	51,3	53,2	54,1
HS-Wert ⁶⁾	93,6	94,5	94,6
pH-Wert	8,0	8,5	8,4
Viskosität ⁷⁾	34	32	35
LM + A im Lack ⁸⁾	3,5	3,1	3,1

*) bezogen auf Feststoff

Tabelle 5

Klarlack	1	2	3	4
Pendelhärte DIN 53157 in Sek.	155	160	165	180
Gitterschnitt (DIN 53151)	0	0	0-1	0-1
Glanz (1)	83	87	89	86
Acetonbeständigkeit in Min. (2)	2	2	2	3
Wasserbeständigkeit (3)	+	+	(+)	(+)
Tendenz zur Bläschenbildung µm, (4)	41	37	37	39
Tendenz zum Abrinnen µm (4)	45	43	42	40

Tabelle 6

Weißlack	1	2	3
Pendelhärte DIN 53157 in Sek.	155	175	160
Gitterschnitt (DIN 53151)	1	1-2	2
Glanz (1)	82	82	78
Acetonbeständigkeit	1	2	2
in Min. (2) Wasserbeständigkeit (3)	+	(+)	(+)
Tendenz zur Bläschenbildung μm , (4)	38	41	37
Tendenz zum Abrinnen μm (4)	44	40	42

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren Lackbindemitteln auf der Basis von Acrylatcopolymerisaten, welche durch die Umsetzung einer Polycarboxylkomponente mit einer Polyhydroxylkomponente und eine nachfolgende, zumindest teilweise Neutralisation der Carboxylgruppen erhalten werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß man
 - (A) 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Feststoffgehalt, eines Acrylatcopolymerisats als Polycarboxylkomponente mit einer Säurezahl von 70 bis 240 mg KOH/g, vorzugsweise von 100 bis 200 mg KOH/g, welches in Form eines Lösungspolymerisats aus
 - (Aa) 67 bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäurealkylester, welche einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen aufweisen, wobei diese Ester in einem Anteil von bis zu 50 Gew.-% durch aromatische Vinylverbindungen, vorzugsweise Styrol, ersetzt sein können, und
 - (Ab) 10 bis 33 Gew.-% α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, vorzugsweise (Meth)acrylsäure
 hergestellt wurde, mit
 - (B) 60 bis 85 Gew.-%, bezogen auf Feststoffgehalt, eines Acrylatcopolymerisats als Polyhydroxylkomponente mit einer Hydroxylzahl von 90 bis 250 mg KOH/g, vorzugsweise von 110 bis 180 mg KOH/g, und einem Epoxidäquivalent von 3,5 bis 26,0 Milliäquivalenten/100 g Feststoff, welches in Form eines Lösungspolymerisats aus
 - (Ba) 40 bis 79,5 Gew.-% (Meth)acrylsäurealkylester, welche einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen aufweisen, wobei diese Ester in einem Anteil von bis zu 50 Gew.-% durch aromatische Vinylverbindungen, vorzugsweise Styrol, ersetzt sein können,
 - (Bb) 20 bis 59,5 Gew.-% Monoester der (Meth)acrylsäure mit Diolen, welche einen Alkylrest mit 2 bis 4 C-Atomen oder einen Oxyalkylrest mit 6 bis 12 C-Atomen aufweisen, sowie
 - (Bc) 0,5 bis 3 Gew.-% eines Epoxidgruppen aufweisenden Monomeren
 hergestellt wurde, wobei sich die Angaben für die Säurezahl und die Hydroxylzahl immer auf den Feststoff beziehen und die Summen der Prozentzahlen für die Komponenten (A) und (B) bzw. (Aa) und (Ab) bzw. (Ba) bis (Bc) Jeweils 100 ergeben müssen, mischt, mit der Maßgabe, daß die Mischung eine Säurezahl von mindestens 25 mg KOH/g aufweist, unter Vakuum das Lösemittel entfernt, bis der Feststoffgehalt des Ansatzes mindestens 95 Gew.-% beträgt, den Ansatz mit einem wassertoleranten Hilfslösemittel auf einen Feststoffgehalt von 85 bis 93 Gew.-% verdünnt und anschließend die Mischung bei einer Temperatur von 100 bis 150 °C, vorzugsweise von 110 bis 130 °C, so lange hält, bis das Epoxidäquivalent des Ansatzes auf weniger als 0,2 Milliäquivalente/100 g Feststoff gefallen ist.
 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Komponente (Bc) Glycidyl(meth)acrylat oder Glycidylallylether einsetzt.

3. Verwendung der gemäß den Ansprüchen 1 bis 2 hergestellten Bindemittel in Kombination mit Vernetzungskomponenten zur Formulierung von wasserverdünnbaren Decklacken mit einem niedrigen Gehalt an organischen Hilfslösemitteln.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55