



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 600 17 394 T2 2005.06.16

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 185 567 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 600 17 394.1

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US00/14557

(96) Europäisches Aktenzeichen: 00 932 794.1

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 00/73361

(86) PCT-Anmeldetag: 26.05.2000

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 07.12.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 13.03.2002

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 12.01.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 16.06.2005

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C08F 283/01

C08F 283/00, C08G 63/21, C08L 67/07

(30) Unionspriorität:

321610 28.05.1999 US

(73) Patentinhaber:

Eastman Chemical Co., Kingsport, Tenn., US

(74) Vertreter:

WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und  
Rechtsanwälte, 81541 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(72) Erfinder:

CLARK, D., Mark, Kingsport, US; HELMER, J.,  
Bradley, Kingsport, US; SHOAF, L., Glenn,  
Kingsport, US

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE ACRYLMODIFIZIERTE ALKYDE ODER URALKYDE

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

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

**Beschreibung****HINTERGRUND DER ERFINDUNG****Gebiet der Efindung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft einen Latex auf Wasser-Basis einer Dispersion eines in Wasser vorliegenden Acryl-modifizierten Alkyds oder Uralkyds in Wasser. Die Erfindung betrifft auch einen Latex auf Wasser-Basis auf der Basis von nicht in Wasser vorliegenden oder in Lösungsmittel vorliegenden Alkyden oder Uralkyden. Derartige Hybridharze sind in einer Vielfalt von Beschichtungsmassen nützlich.

**Beschreibung des Standes der Technik**

**[0002]** In den letzten Jahren sind von der Beschichtungsindustrie beträchtliche Anstrengungen unternommen worden, um Beschichtungsformulierungen zu entwickeln, die niedrige oder keine VOC enthalten. Regulierungen zur Beschränkung der Menge des VOC-Gehalts in Industriebeschichtungen haben die Forschung und Entwicklung ermutigt, neue Technologien zu erforschen, die auf die Verringerung von Lösungsmittelemissionen aus industriellen Beschichtungsvorgängen auf Lösungsmittel-Basis, wie bei Automobilen, Haushaltsgeräten, allgemeinem Metall und Möbeln, gerichtet sind. Eine Technologie beinhaltet den Ersatz von organischen Lösungsmitteln durch Wasser und ist aus den offensichtlichen Gründen der Verfügbarkeit, Kosten und Umweltfreundlichkeit von besonderem Interesse. Während der Übergang von Zusammensetzungen auf der Basis von organischem Lösungsmittel zu wässrigen Zusammensetzungen Gesundheits- und Sicherheitsvorteile mit sich bringt, müssen jedoch wässrige Beschichtungsmassen die Leistungsstandards, die von Zusammensetzungen auf Lösungsmittel-Basis erwartet werden, erfüllen oder übertreffen. Das Erfordernis, derartige Leistungsstandards zu erfüllen oder zu übertreffen, legt den wässrigen Polymerdispersionen, die in wässrigen Beschichtungsmassen verwendet werden, eine zusätzliche Bürde auf.

**[0003]** Wässrige Polymerdispersionen sind aus jedem der drei hauptsächlichen industriellen filmbildenden Polymer-Typen: Polyester, Acrylharzen und Alkyden, hergestellt worden. Unter diesen drei Polymer-Typen zeigen wässrige Alkydharze eine deutlich höhere Lagerstabilität und Überzugsstabilität als die wässrigen Polyester- oder Acrylharze. Zusätzlich zeigen wässrige Alkylharze aufgrund ihres niedrigen Molekulargewichts eine außergewöhnliche Filmbildungsfähigkeit, die sich in einem sehr hohen Glanz des End-Überzugsfilms widerspiegelt. Beständigkeitseigenschaften werden wie bei herkömmlichen in Lösungsmittel vorliegenden Alkyden über eine autooxidative Vernetzung des Alkydfilms entwickelt. Während die wässrigen Alkydpolymeren viel versprechend waren und dies weiterhin sind, weisen sie jedoch relativ langsame "Trocknungs-" und/oder Härtungszeiten auf, insbesondere bei Umgebungstemperaturen. In einem Versuch, derartige Probleme anzusprechen, haben Hybride von in Wasser vorliegenden Alkyden und Acryl-Polymeren mit relativ hohem Molekulargewicht eine beträchtliche Aufmerksamkeit auf sich gezogen und haben in einigen Fällen leichte Vorteile gegenüber wässrigen Alkydsystemen allein gezeigt.

**[0004]** Das U.S. Patent 4,413,073 beschreibt die Herstellung einer wässrigen Dispersion von Teilchen aus einem filmbildenden Polymer, die ein vorgebildetes Polymer und mindestens ein in situ gebildetes Polymer umfassen ("Multipolymer-Teilchen"). Die Dispersion wird in Anwesenheit einer amphipathischen stabilisierenden Verbindung hergestellt, die ein hydrophob/lipophiles Gleichgewicht (HLB) von mindestens 8 aufweist und deren lipphiler Teil mindestens eine ethylenische Sättigung umfasst. Die wässrige Dispersion ist als filmbildende Komponente von Beschichtungsmassen nützlich.

**[0005]** Das U.S. Patent 4,451,596 beschreibt in Wasser verdünnbare Alkyd- und Acrylatharze zur Verwendung in Wasser verdünnbaren Lacksystemen. Ein Verfahren zur Herstellung von in Wasser verdünnbaren Harzpräparaten auf der Basis von Alkyd- und Acrylatharzen ist ebenfalls beschrieben.

**[0006]** Das europäische Patent 0 555 903 beschreibt ein in Wasser dispergierbares Hybridpolymer aus einem ungesättigten Fettsäure-funktionalisierten Polyester. Zusätzlich sind wässrige Dispersionen eines derartigen Hybridpolymers zur Verwendung in wässrigen Beschichtungsmassen mit einem hohen Feststoffgehalt und Filme, die unter Verwendung derartiger Beschichtungsmassen hergestellt sind, beschrieben.

**[0007]** Die WO 95/02019 beschreibt eine Emulsion eines an Luft trocknenden Harzes, das in Wasser dispergiert ist, und die Herstellung derartiger Emulsionen. Hybridemulsionen eines Alkydharzes und eines Acrylatharzes werden ebenfalls beschrieben.

**[0008]** Das U.S. Patent 5,538,760 beschreibt ein allgemeines Verfahren zur Reinigung und Bereitstellung einer Schutzpolitur für eine harte Oberfläche unter Verwendung eines Alkyd/Acryl-Latex. Der Alkyd/Acryl-Latex wird aus einer wässrigen Emulsion eines Alkydharzes und mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Monomers hergestellt. Beim Erwärmen der wässrigen Emulsion wird ein Alkyd/Acryl-Latex gebildet, der dann auf eine harte Oberfläche aufgetragen werden kann.

**[0009]** Die Acrylpolymeren von früheren Hybriden sind entweder nicht-reakтив oder besitzen reaktive Gruppen (z.B. Hydroxyl-Gruppen), die wie ähnliche Gruppen, die in dem Alkydharz vorliegen, bei erhöhten Temperaturen mit Aminoplasten, wie Melaminformaldehyd-Harzen, und nur bei erhöhten Temperaturen reagieren.

**[0010]** Uralkydharze sind ebenfalls in verschiedenen Beschichtungsmassen verwendet worden. Die U.S. Patente 4,178,425 und 4,180,645 beschreiben Uralkyd enthaltende Beschichtungsmassen mit hohem Feststoffgehalt. Spezieller beschreiben die U.S. Patente 4,178,425 und 4,180,645 jeweils autooxidierbare Beschichtungsmassen, die auf (1) einem Mitglied aus der Gruppe, die aus einem organischen Polyisocyanat, einem Isocyanat-modifizierenden Trockenöl oder einem Urethanöl besteht, und einem Uralkyd; (2) mindestens einem nicht-flüchtigen reaktiven flüssigen Monomer, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Dicyclopentyloxyalkylacrylat und Dicyclopentyloxyalkylmethacrylat besteht; und (3) einer wirksamen Menge eines mehrwertigen Metall-haltigen Komplexes oder Salzes, welches das Härteln von (1) und (2) katalysiert, basieren.

**[0011]** Das U.S. Patent 4,222,911 beschreibt eine Beschichtungsmasse, die ein mit Polyesterdiol verlängertes Uralkydharz enthält. Das mit Polyesterdiol verlängerte Uralkydharz wird durch Umsetzung eines Öl-modifizierten Alkydharzes, eines Polyesterdiols mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts im Bereich von 800 bis 4000 und eines Diisocyanats hergestellt.

**[0012]** Das U.S. Patent 3,778,395 beschreibt eine Druckfarbe, die einen Farbkörper und ein Oxidationsvehikel enthält. Das Oxidationsvehikel basiert auf einem modifizierten Uralkyd, der aus dem Reaktionsprodukt eines Alkyd-Vorpolymers und eines Polyisocyanats besteht.

**[0013]** Das U.S. Patent 5,422,392 beschreibt ein wässriges, bei Umgebung trocknendes Anstrich-Beschichtungsmittel, das auf einem Additions-Copolymer-Matrixpolymer aus einem Polyurethan- oder Polyester-Oligomer und einem ethylenischen Monomer basiert. Das Beschichtungsmittel ist frei von organischen Koaleszenz-Lösungsmitteln.

**[0014]** Die RU 2017780 beschreibt eine Schutzbeschichtungsmasse, die ein Uralkydharz, das mit einem N,N'-substituierten aliphatischen Amin modifiziert ist, ein Trocknungsmittel, ein Cyclohexanonoxim und ein organisches Lösungsmittel enthält. Die SU 924184 beschreibt die Verwendung von in Wasser löslichen Mischungen auf der Basis von Phenolformaldehyd- und Alkyd-, Alkyddepoxid- oder Uralkyd-Harzen in elektrophoretisch produzierten Polymerüberzügen.

**[0015]** Die SU 537099 beschreibt rasch trocknende Uralkydharze. Derartige Uralkydharze werden durch Umsetzung eines modifizierten Oligoesters mit einem Isocyanat in Anwesenheit eines aliphatischen Alkohols und eines N,N'-disubstituierten aliphatischen Amins hergestellt. Die SU 537104 beschreibt die Verwendung eines Uralkydharzes als Voranstrichmittel in Aerosolform. Das Uralkydharz basiert auf dem Reaktionsprodukt von Toluoldiisocyanat mit einem Ethriphthalsäureoligoester, das mit dehydriertem Rizinusöl modifiziert ist.

**[0016]** Es sind verschiedene Beschichtungsmassen aus Polymeremulsionsdispersionen hergestellt worden. Das U.S. Patent 4,011,388 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Polymeremulsion durch Polymerisation einer wässrigen Dispersion von mindestens einem Polymer (z.B. Cellulosederivat-Verbindungen) und mindestens einem Monomer (z.B. acrylischen, methacrylischen, Styrol), um eine Emulsion einer im Wesentlichen homogenen Mischung von mindestens zwei Polymeren zu bilden.

**[0017]** Das U.S. Patent 5,686,518 beschreibt eine im Wesentlichen stabile Monomer-Miniemulsion, die Wasser, ein Tensid, ein Monomer oder eine Mischung davon und mindestens ein Polymer einschließt, das als polymeres Cotensid fungiert. Die Monomer-Miniemulsion ist durch eine kleine Monomer-Tröpfchengröße gekennzeichnet. Eine derartige Miniemulsion kann zu einem Polymer-Latex polymerisiert werden.

**[0018]** Das U.S. Patent 5,569,715 beschreibt ein Verfahren zur Bildung einer hydrophob modifizierten Emulsion und eines modifizierten Emulsionspolymers. Das Emulsionspolymer wird gebildet, indem man eine hydrophobe polymere Verbindung und ein  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigtes Monomer unter Bildung einer Mischung verreinigt und dann die Mischung hoher Scherung unterzieht, um Tensid-stabilisierte Teilchen aus dem hydro-

phoben Polymer und den Monomeren zu bilden. Die  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Gruppen der Teilchen können unter Bildung eines hydrophob modifizierten Kernpolymers copolymerisiert werden. Der Zusatz von mindestens einem weiteren Monomer, das mindestens ein  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigtes hydrophiles Monomer einschließt, gefolgt von Emulsionspolymerisation, hat die Bildung eines hydrophob modifizierten Emulsionspolymers zum Ergebnis.

**[0019]** Nicht in Wasser verteilbare, d.h. in Lösungsmittel vorliegende Alkyde oder Uralkyde haben aufgrund der Schwierigkeit, sie wässrigen Systemen einzufüllen, nicht viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Demgemäß gibt es in der Technik immer noch einen Bedarf an einem Verfahren, das in Lösungsmittel vorliegenden Alkyden oder Uralkyden eine Verteilbarkeit in Wasser verleiht.

#### Zusammenfassung der Erfindung

**[0020]** Ein Aspekt der Erfindung ist ein Latex auf Wasser-Basis eines Acryl-modifizierten Alkyd- oder Uralkydharpzes. Das Acryl-modifizierte Alkyd- oder Uralkydharpz ist ein Hybridharpz, das aus der Polymerisation mindestens eines latenten oxidativ funktionellen (LOF) acrylischen Monomers in Anwesenheit eines in Wasser vorliegenden Alkyds oder Uralkyds auf solche Weise resultiert, dass das resultierende Hybridharpz latente oxidative Funktionalität aufweist. Das Acryl-modifizierte Alkyd- oder Uralkydharpz kann auch ein Hybridharpz sein, das aus der Polymerisation einer gescharten Miniemulsion eines in Lösungsmittel vorliegenden Alkyds oder Uralkyds und mindestens eines latenten oxidativ funktionellen (LOF) acrylischen Monomers auf solche Weise resultiert, dass das resultierende Hybridharpz latente oxidative Funktionalität aufweist. Die Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Herstellung derartiger Latizes auf Wasser-Basis durch Polymerisation eines Hybridharpzes bereit, welches aus der Polymerisation mindestens eines LOF acrylischen Monomers in Anwesenheit eines in Wasser vorliegenden Alkyds oder Uralkyds auf solche Weise resultiert, dass das resultierende Hybridpolymer latente oxidative Funktionalität aufweist. Die Erfindung stellt weiter ein Verfahren zur Herstellung von Latizes auf Wasser-Basis bereit, in dem ein in Lösungsmittel vorliegendes Alkyd oder Uralkyd in mindestens einem LOF acrylischen Monomer gelöst wird, die resultierende Mischung in einem wässrigen Medium unter Bildung einer Vor-emulsion dispergiert wird, die Voremulsion unter Bildung einer Miniemulsion geschart wird und dann die Miniemulsion so polymerisiert wird, dass das resultierende Hybridpolymer latente oxidative Funktionalität aufweist. Die Erfindung stellt noch weiter Beschichtungsmassen bereit, welche die Latizes auf Wasser-Basis der Erfindung enthalten.

#### Detaillierte Beschreibung der Efindung

**[0021]** Die Erfindung stellt einen Latex auf Wasser-Basis eines Acryl-modifizierten Alkyd- oder Uralkydharpzes oder Hybridharpzes bereit. Der Latex der Erfindung basiert auf einem Acryl-modifizierten, in Wasser vorliegenden Alkyd- oder Uralkydharpz der Erfindung, das aus in Lösungsmitteln vorliegenden Alkyden oder Uralkyden hergestellt wird.

**[0022]** Die Latizes der Erfindung sind stabil, wenn sie bei Temperaturen bei oder mäßig über Raumtemperatur gelagert werden. Der Latex der Erfindung kann die Vernetzung bei der Filmbildung beeinflussen. Derartige Latexfilme oder -überzüge können bei Umgebungstemperatur, thermisch oder photochemisch gehärtet werden.

**[0023]** In den Latizes auf Wasser-Basis der Erfindung liegen die Hybridharpze im Allgemeinen als in Wasser dispergierte Teilchen vor. Die Teilchen weisen im Allgemeinen eine kugelförmige Form auf. Die Teilchen können strukturiert oder unstrukturiert sein. Strukturierte Teilchen umfassen Kern/Schale-Teilchen und Gradiententeilchen. Die Kern/Schale-Polymerpartikel können auch in mehrlappiger Form, Erdnussform, Eichelform oder Himbeerform hergestellt werden. Es ist bei derartigen Teilchen weiter bevorzugt, dass der Kernteil 20 bis 80 Gew.-% des Gesamtgewichts des Teilchens enthält und der Schalenteil 80 bis 20 Gew.-% des Gesamtgewichts des Teilchens enthält.

**[0024]** Die durchschnittliche Teilchengröße des Hybridlatex kann im Bereich von 25 bis 500 nm liegen. Bevorzugte Teilchengrößen liegen im Bereich von 50 bis 300 nm, bevorzugter von etwa 100 bis 250 nm. Die Hybridlatex-Teilchen weisen im Allgemeinen eine kugelförmige Form auf.

**[0025]** Die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) des Acryl-Teils des Hybridharpzes gemäß der Erfindung kann bis zu 100 °C betragen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Efindung kann, wenn eine Filmbildung des Latex bei Umgebungstemperaturen wünschenswert ist, die Glasübergangstemperatur bevorzugt unter 70 °C und am bevorzugtesten zwischen 0 – 60 °C, bevorzugter 30 – 60 °C, liegen.

**[0026]** Hybridharze, die aus den in Wasser vorliegenden Alkyden oder Uralkyden abstammen, können durch Polymerisation mindestens eines latenten oxidativ funktionellen (LOF) acrylischen Monomers in Anwesenheit eines in Wasser vorliegenden Alkyds oder Uralkyds auf solche Weise hergestellt werden, dass ausreichend latente oxidative Funktionalität des acrylischen Monomers das Polymerisationsverfahren überlebt. Jedes in der Technik bekannte Polymerisationsverfahren kann verwendet werden. Die Polymerisation kann als Einstufen- oder Mehrstufen-Beschickung stattfinden. Wenn eine Mehrstufen-Beschickung verwendet wird, können eine oder mehrere Stufen ein LOF acrylisches Monomer enthalten und können ein oder mehrere Stufen das Alkyd- oder Uralkydharz enthalten. Verschiedene LOF Monomere und/oder Alkyd- oder Uralkydharze können in verschiedenen Stufen verwendet werden. Copolymeren können als der acrylische Teil des modifizierten Alkyds oder Uralkyds verwendet werden und können durch Copolymerisation von anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren mit dem LOF acrylischen Monomer hergestellt werden.

**[0027]** Bevorzugt wird ein Emulsionspolymerisationsverfahren verwendet, um Hybridharze von in Wasser vorliegenden Alkyden oder Uralkyden herzustellen. Die Emulsionspolymerisation ermöglicht die Herstellung von Polymeren mit hohem Molekulargewicht bei niedriger Viskosität. Die resultierenden Hybridharze, die latente oxidative Funktionalität enthalten, sind eine mögliche Lösung für eine Beschichtungsmasse, die unter einer Vielfalt von Härtungsbedingungen, z.B. Umgebung, thermisch und photochemisch, vernetzt.

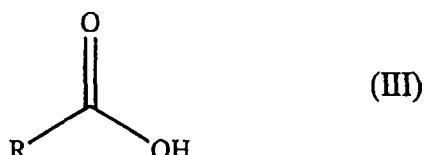
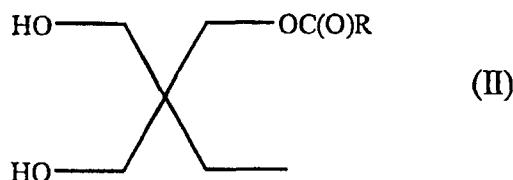
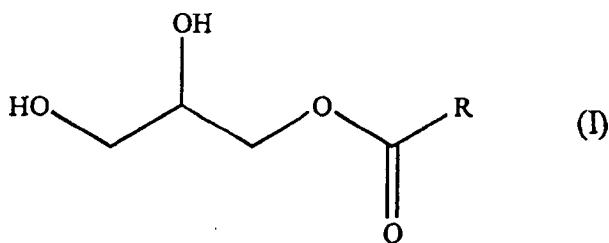
**[0028]** Bevorzugt wird ein Miniemulsionspolymerisations-Verfahren verwendet, um ein Hybridharz auf der Basis eines in Lösungsmittel vorliegenden Alkyds oder Uralkyds herzustellen. Unter Miniemulsionsbedingungen wird ein in Lösungsmittel vorliegendes Alkyd oder Uralkyd in mindestens einem latenten oxidativ funktionellen (LOF) acrylischen Monomer gelöst, welches als Einstufen- oder Mehrstufen-Beschickung zugesetzt werden kann, um eine Mischung zu bilden, die dann in einem wässrigen Medium unter Bildung einer Voremulsion dispergiert wird, wie nachstehend beschrieben. Die Voremulsion wird dann geschert, um eine Miniemulsion zu bilden. Die Miniemulsion kann dann auf solche Weise polymerisiert werden, wie oben beschrieben, dass ausreichend latente oxidative Funktionalität des acrylischen Monomers das Polymerisationsverfahren überlebt. Die Miniemulsion, wie oben beschrieben, kann auch polymerisiert werden, wie es im U.S. Patent Nr. 5,686,518 und in Wang et al., „Emulsion and Miniemulsion Copolymerization of Acrylic Monomers in the Presence of Alkyd Resin“, Journal of Applied Polymer Science, Bd. 60, S. 2069–2076 (1996), beschrieben ist.

#### In Wasser vorliegendes Alkyd- oder Uralkydharz

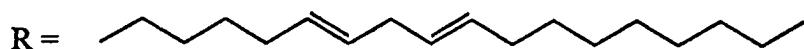
**[0029]** Bei dem in Wasser vorliegenden Alkyd- oder Uralkydharz zur Verwendung in dem Latex auf Wasser-Basis der Erfindung kann es sich um irgendein in der Technik bekanntes, in Wasser vorliegendes Alkyd- oder Uralkydharz handeln. Gemäß der Erfindung kann es sich bei einem Alkyd- oder Uralkydharz um irgendein Alkyd- bzw. irgendein Urethanalkyd- (d.h. Uralkyd-) Harz handeln, wie es vom Fachmann verstanden wird. Ein in Wasser vorliegendes Alkyd oder Uralkyd kann jedes in Wasser verteilbare, in Wasser dispergierbare oder in Wasser zerteilbare (d.h. in der Lage, in Wasser hineinzugehen) Alkyd- oder Uralkydharz einschließen, mit der Maßgabe, dass das in Wasser vorliegende Alkyd oder Uralkyd keine seitenständige Sulfonatgruppe enthält, um eine Wasserverteilbarkeit, Wasserdispergierbarkeit oder Wassierzerteilbarkeit zu verleihen. In Wasser vorliegende Alkyde oder Uralkyde, die in der Erfindung nützlich sind, sind z.B. diejenigen mit anderen Gruppen zur Verleihung einer Wasserverteilbarkeit, Wasserdispergierbarkeit oder Wassierzerteilbarkeit. Derartige Gruppen umfassen seitenständige Carbonsäuregruppen sowie Salze oder Anhydride derselben, seitenständige Polyethylenglycolgruppen und andere seitenständige hydrophile Gruppen. Das in Wasser vorliegende Alkyd kann auch unter Verwendung von in der Technik bekannten Cöntensiden in Wasser verteilt, dispergiert oder zerteilt werden. Beispiele für derartige Alkydharze sind in den U.S. Patenten Nr. 3,979,346, 3,894,978, 4,299,742, 4,301,048 und 4,497,933 beschrieben.

**[0030]** Beispiele für wässrige elektrophoretische und anaphoretische Überzüge sind in Lakokras Mater. Ikh Primen., Nr. 3, S. 16–18 (1985) und Lakokras. Mater, Ikh Primen., Nr. 6, S. 9–11 (1987) beschrieben.

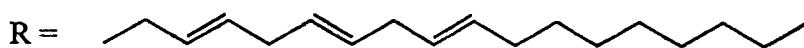
**[0031]** Allgemein können in Wasser vorliegende Alkydharze hergestellt werden, indem man eine einbasige Fettsäure, einen einbasigen Fettester oder ein einbasiges natürlich vorkommendes partiell verseiftes Öl, ein Glycol oder Polyol und eine Polycarbonsäure umsetzt. Die einbasige Fettsäure, der einbasige Fettester oder das einbasige natürlich vorkommende partiell verseifte Öl ist bevorzugt aus den Formeln (I), (II) und (III) ausgewählt



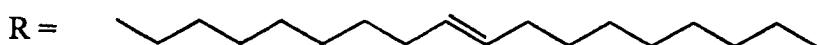
worin die Gruppe R eine ( $C_8$ – $C_{20}$ )-Alkylgruppe ist. Bevorzugter ist die Gruppe R eine der folgenden:



LINOL



LINOLEN



ÖL

**[0032]** Die einbasige Fettsäure, der einbasige Fettester oder das einbasige natürlich vorkommende, partiell verseifte Öl wird bevorzugt hergestellt, indem man eine Fettsäure oder ein Öl mit einem Polyol umsetzt. Beispiele für geeignete Öle umfassen Sonnenblumenöl, Canolaöl, dehydriertes Rizinusöl, Kokosnussöl, Maisöl, Baumwollsamenoöl, Fischöl, Leinsamenöl, Oiticikaöl, Sojaöl, Tungöl, Tierfett, Rizinusöl, Schweineschmalz, Palmkernöl, Erdnussöl, Perillaöl, Saffloröl, Talgöl, Walnussöl. Geeignete Beispiele für Fettsäuren allein oder als Komponenten von Öl umfassen Talgsäure, Sojasäure, Myristinsäure, Leinsamensäure, Crotonsäure, Versatic-Säure, Kokosnuss-Säure, Talgölfettsäure, Harzsäure, Neodecansäure, Neopentansäure, Isostearinsäure, 12-Hydroxystearinsäure, Baumwollsamensäure.

**[0033]** Das Glycol oder Polyol ist vorzugsweise aus aliphatischen, alicyclischen und Arylalkylglycoolen ausgewählt. Geeignete Beispiele für Glycole umfassen Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, Pentaethylenglycol, Hexaethylenglycol, Heptaethylenglycol, Octaethylenglycol, Nonaeethylenglycol, Decaethylenglycol, Neopentylglycol, Glycerol, 1,3-Propandiol, 2,4-Dimethyl-2-ethylhexan-1,3-diol, 2,2-Dimethyl-1,2-propandiol, 2-Ethyl-2-butyl-1,3-propandiol, 2-Ethyl-2-isobutyl-1,3-propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2,4-Tetramethyl-1,6-hexandiol, Thiodiethanol, 1,2-Cyclohexandimethanol, 1,3-Cyclohexandimethanol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 2,2,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiol, p-Xyoldiol, Hydroxypivalylhydroxypivalat, 1,10-Decandiol, hydriertes Bisphenol A, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Erythrit, Threit, Dipentaeurythrit, Sorbit, Mannit, Glycerin, Trimelithsäureanhydrid, Pyromellithsäureanhydrid, Dimethylolpropionsäure.

**[0034]** Die Polycarbonsäure ist bevorzugt aus der Gruppe ausgewählt, die aus Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure(anhydrid), Adipinsäure, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Dodecandisäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, Maleinsäure(anhydrid), Fumarsäure, Bernsteinsäure(anhydrid), 2,6-Napthalindicarbonsäure, Glutarsäure und deren Estern besteht.

**[0035]** Zusätzlich zu der Menge an Polyol, die mit der Fettsäure, dem Fettester oder dem natürlich vorkommenden partiell verseiften Öl umgesetzt wird, kann gemäß einem bevorzugten Schritt eine zusätzliche Menge eines Polyols oder anderen Verzweigungsmittels, wie einer Polycarbonsäure, verwendet werden, um das Molekulargewicht und die Verzweigung des in Wasser vorliegenden Alkydharzes zu erhöhen. Diese Verzweigungsmittel sind bevorzugt aus Trimethylolethan, Pentaerythrit, Erythrit, Threit, Dipentaerythrit, Sorbit, Glycerin, Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäuredianhydrid, Dimethylolpropionsäure und Trimethylolpropan ausgewählt.

**[0036]** Uralkyde, d.h. Öl-modifizierte Urethanharze, können auf ähnliche Weise wie Alkyde hergestellt werden, wie oben beschrieben, außer dass ein Diisocyanat (z.B. Toluoldiisocyanat) die Polycarbonsäure vollständig oder teilweise ersetzt. Bei dem Isocyanat kann es sich um ein aliphatisches oder ein aromatisches Isocyanat handeln. Wicks et al., Organic Coatings : Science and Technology, Bd. I: Film Formation, Components, and Appearance, Hsg. John Wiley & Sons, Inc., S. 200–201 (1992); Solomon, The Chemistry of Organic Film Formers, Hsg. John Wiley & Sons, Inc., S. 212–218 und S. 330 (1967). Beispiele für geeignete Uralkyde können in den U.S. Patenten Nr. 4,026,850, 4,116,902, 4,222,911 und 4,609,706 gefunden werden.

**[0037]** Damit das Alkyd- oder Uralkydharz als reaktives Filmbildungs-Hilfsmittel (über eine oxidative Kupplung) in einem Hybridlatex dienen und in den vernetzten Polymerfilm eingebaut werden kann, wird es bevorzugt, dass das Alkyd oder Uralkyd eine endliche Öllänge – lang, mittel oder kurz – aufweist. Die Öllänge oder der Ölgehalt in der Alkyd- oder Uralkyd-Zusammensetzung liegt im allgemeinen zwischen 20 Gew.-% und 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Alkyd- oder Uralkydharzes. Ein "Lang"-öl-Alkyd oder Uralkyd weist eine Öllänge oder einen Ölgehalt von 60 – 90 Gew.-% auf, bezogen auf das Gesamtgewicht des Alkyd- oder Uralkydharzes. Ein "Mittel"-öl-Alkyd oder Uralkyd weist einen Ölgehalt von 40 – 60 Gew.-% auf, bezogen auf das Gesamtgewicht des Alkyd- oder Uralkydharzes. Ein "Kurz"-öl-Alkyd oder Uralkyd weist eine Öllänge oder einen Ölgehalt von 20 – 40 Gew.-% auf, bezogen auf das Gesamtgewicht des Alkyd- oder Uralkydharzes. "Lang"- bis "Mittel"-öl-Alkyde/Uralkyde sind bevorzugt. In einer bevorzugten Ausführungsform weist das Alkyd oder Uralkyd auch eine Säurezahl von weniger als 20, bevorzugter weniger als 15 und am bevorzugtesten weniger als 5 auf. Die Säurezahl kann auf der Grundlage der für den resultierenden Latex gewünschten Eigenschaften variieren.

#### In Lösungsmittel vorliegendes Alkyd- oder Uralkydharz

**[0038]** Bei einem in Lösungsmittel vorliegenden Alkyd- oder Uralkydharz zur Verwendung in dem Latex auf Wasser-Basis der Erfindung kann es sich um irgendein in der Technik bekanntes, in Lösungsmittel vorliegenden Alkyd- oder Uralkydharz handeln. Anders als die in Wasser vorliegenden Alkyde oder Uralkyde, wie nachstehend beschrieben, sind in Lösungsmittel vorliegende Alkyde oder Uralkyde diejenigen, die nicht in Wasser verteilbar, in Wasser dispergierbar oder in Wasser zerteilbar (d.h. in der Lage, in Wasser hineinzugehen) sind, falls nicht ein oder mehrere Stabilisatoren (z.B. anionisches und/oder nichtionisches Tensid) zusammen mit einem gewissen Maß an Scherung hinzugefügt werden, um das Alkyd oder Uralkyd und den Stabilisator zu Tröpfchen zu dispergieren. Im Allgemeinen bestehen gemäß der Erfindung in Lösungsmittel vorliegende Alkyde oder Uralkyde nicht aus einem Salz (z.B. Carboxylat, Amin, Sulfonat oder organischem Salz), noch ist die Menge der seitenständigen hydrophilen Funktionalität (z.B. Carboxyl, Amin, Sulfonat, Polyethylenglycol oder andere) hoch genug, um den in Lösungsmittel vorliegenden Alkyd oder Uralkyd ohne Zusatz anderer stabilisierender Einheiten in Wasser verteilbar, in Wasser dispergierbar oder in Wasser zerteilbar zu machen. Wie bei den in Wasser vorliegenden Alkyden oder Uralkyden weist ein in Lösungsmittel vorliegendes Alkyd oder Uralkyd eine endliche Öllänge (lang, mittel, kurz) und eine Säurezahl auf, wie oben beschrieben.

**[0039]** Latentes oxidativ funktionelles (LOF) acrylisches Monomer Bei einem latenten oxidativ funktionellen (LOF) acrylischen Monomer, das bei der Herstellung der Latizes auf Wasser-Basis der Erfindung verwendet wird, kann es sich um irgendein acrylisches Monomer mit mindestens einer latenten oxidativ funktionellen (LOF) Gruppe handeln. Die LOF Gruppe kann irgendeine seitenständige Einheit sein, die (i) das Polymerisationsverfahren überleben und (ii) an der oxidativen Vernetzung des modifizierten Alkyds oder Uralkyds teilnehmen oder diese fördern kann. Nach der Polymerisation des LOF acrylischen Monomers besitzt das Hybridharz genügend LOF Gruppen, um den Grad der Vernetzung, der normalerweise in Alkyd- oder Uralkydharzen ge-

funden wird, zu erhöhen oder zu verstärken. Mit anderen Worten, es verbleiben genügend LOF Gruppen, um die effektive Vernetzung des Alkyds oder Uralkyds zu erhöhen.

**[0040]** Die Anwesenheit einer LOF Gruppe an dem Hybridharz macht bei oder nach der Filmbildung eine Vernetzung möglich. Bei einem Hybridharz kann eine Vernetzung zwischen LOF Gruppen von acrylischem oder acrylischen Monomer(en), zwischen einer LOF Gruppe eines acrylischen Monomers und einer ethylenisch ungesättigten Funktionalität des Alkyds oder Uralkyds oder zwischen ethylenisch ungesättigten Funktionalitäten des Alkyds oder Uralkyds stattfinden. Indem sie eine oxidative Reaktion eingeht, nimmt die LOF Gruppe an der oxidativen Vernetzung als Quelle von freien Radikalen, um einen Radikalfluss zu erzeugen, teil oder fördert diese dadurch. Bevorzugt ist die LOF Gruppe eine ethylenische Unsättigung, wie Allyl- und Vinylgruppen. Die LOF Gruppe kann auch bevorzugt eine Acetacetyl-Einheit oder Enamin-Einheit sein. Die Herstellung von Enaminen aus Acetacetylgruppen ist in den U.S. Patenten 5,296,530, 5,494,975 und 5,525,662 beschrieben.

**[0041]** Beispiele für acrylische Monomere mit latenten oxidativ funktionellen (LOF) Gruppen umfassen Allylmethacrylat, Vinylmethacrylat, Acetacetoxyethylmethacrylat, Hydroxybutenylmethacrylat, die Allyl- oder Dialylester von Maleinsäure, Poly(allylglycidylether).

**[0042]** Der acrylische Teil des Acryl-modifizierten Alkyds oder Uralkyds kann ein Homopolymer oder ein Copolymer sein. Das LOF acrylische Monomer kann als eine einzige Art von Monomer, als Mischung von LOF acrylischen Monomeren oder als Mischung von (einem) LOF acrylischen Monomer(en) und einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Comonomeren zugesetzt werden. Beispiele für geeignete ethylenisch ungesättigte Comonomere umfassen styrolische Monomere, wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinylnaphthalin, Vinyltoluol, Chlormethylstyrol; ethylenisch ungesättigte Spezies, wie beispielsweise Methylacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, Ethylhexylacrylat, Ethylhexylmethacrylat, Octylacrylat, Octylmethacrylat, Glycidylmethacrylat, Carbodiimidmethacrylat, Alkylcrotonate, Vinylacetat, Di-n-butylmaleat, Diocylmaleat; und stickstoffhaltige Monomere, einschließlich t-Butylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, N,N'-Dimethylaminopropylmethacrylamid, 2-t-Butylaminoethylmethacrylat, N,N'-Dimethylaminoethylacrylat, N-(2-Methacryloyloxyethyl)ethylenharnstoff und Methacrylamidoethylmethacrylat. Bevorzugt wird das LOF acrylische Monomer als Mischung von mindestens einem LOF acrylischen Monomer und einem ethylenisch ungesättigten Comonomer zugesetzt. Bevorzugter ist das ethylenisch ungesättigte Comonomer ein styrolisches Monomer.

#### Latizes auf Wasser-Basis

**[0043]** Ein Latex auf Wasser-Basis der Erfindung kann durch Polymerisation mindestens eines latenten oxidativ funktionellen (LOF) acrylischen Monomers in Anwesenheit einer wässrigen Dispersion eines in Wasser vorliegenden Alkyds oder Uralkyds, wie oben beschrieben, hergestellt werden. Ein Latex auf Wasser-Basis der Erfindung kann auch aus in Lösungsmittel vorliegenden Alkyden oder Uralkyden, jeweils wie oben beschrieben, hergestellt werden.

**[0044]** Ein Latex auf Wasser-Basis der Erfindung ist bei den gleichen pHs stabil wie Latizes, die aus herkömmlichen nicht-modifizierten, in Wasser vorliegenden Alkyden oder Uralkyden hergestellt sind. Jedoch sind, anders als Hybridlatizes von traditionellen nicht-modifizierten, in Wasser vorliegenden Alkyden oder Uralkyden, die Hybridlatizes auf der Basis von in Wasser vorliegendem Alkyd oder Uralkyd der Erfindung bei  $\text{pH} \leq 7$  stabil.

**[0045]** Wie oben beschrieben, enthalten die Latizes auf Wasser-Basis der Erfindung genügend LOF Gruppen, um eine oxidative Vernetzung von Filmen zu ermöglichen, die aus dem Latex auf Wasser-Basis gebildet sind. Da die LOF Gruppen so wirken, dass sie die effektive Vernetzung des Alkyds oder Uralkyds erhöhen, ermöglicht ein Überleben von genügend LOF Gruppen nach der Polymerisation nicht nur deren Coreaktivität mit anderen LOF Gruppen und/oder einer Funktionalität des in Wasser vorliegenden Alkyds oder Uralkyds bei oder nach der Filmbildung, sondern kann auch eine ähnliche oxidative Vernetzung zwischen Alkyd- oder Uralkyd-Funktionalitäten fördern. Als Ergebnis einer derartigen Coreaktivität zwischen LOF Gruppen und/oder Alkyd- oder Uralkyd-Funktionalitäten werden bessere Filmeigenschaften erzielt.

**[0046]** Wie oben erwähnt, kann das LOF acrylische Monomer entweder als Mischung von mindestens einem LOF acrylischen Monomer oder als Mischung von mindestens einem LOF acrylischen Monomer und einem ethylenisch ungesättigten Comonomer zugesetzt werden. Falls mehr als ein LOF acrylisches Monomer zugesetzt wird, kann das Monomer das gleiche oder ein verschiedenes sein. Die Zugabe des LOF acrylischen Monomers wird in einem Einstufen- oder Mehrstufen- (z.B. Kern/Schale-) Verfahren durchgeführt. Vorzugsweise

wird das LOF acrylische Monomer in einem Einstufen-Verfahren zugesetzt. Durch Zugabe des LOF acrylischen Monomers oder der LOF acrylischen Monomere in einem Einstufen-Verfahren wird ein homogenes acrylisches Polymer (d.h. einfaches Terpolymer) erzeugt, das eine ausreichende Zahl an LOF Gruppen (z.B. Allyl, Vinyl) enthält, die bei oder nach der Filmbildung mit anderen LOF Gruppen oder Alkyd- oder Uralkyd-Funktionalität reagieren oder eine Reaktion zwischen Funktionalitäten des Alkyds oder Uralkyds fördern können. Die Zugabe des LOF acrylischen Monomers in einem Mehrstufen-Verfahren erzeugt ein heterogenes acrylisches Polymer. Beispielsweise kann in einem Zweistufen-Verfahren die erste Stufe der Zugabe ein Kern-Polymer aus bevorzugt einem acrylischen oder Styrol/acrylischen Polymer erzeugen, das häufig mit einem multifunktionellen Monomer, wie Trimethylolpropantriacylat, vernetzt wird. Die zweite Stufe der Zugabe erzeugt ein Schale-Polymer aus bevorzugt Styrol/acrylischem Polymer, das einen hohen Gehalt an LOF Gruppen, wie reaktiven Allyl- und/oder Vinyl-Einheiten, enthält. Monomere zur Verwendung in derartigen Einstufen- oder Mehrstufen-Polymerisationsverfahren sind im U.S. Patent 5,539,073 beschrieben. Die LOF Gruppen können an den Enden eines Polymers sowie entlang der Polymer-Hauptkette angeordnet sein.

**[0047]** Wie oben erörtert, wird der Latex auf Wasser-Basis der Erfindung, der auf in Wasser vorliegenden Alkyden oder Uralkyden basiert, vorzugsweise unter Emulsionspolymerisationsbedingungen hergestellt. Im Allgemeinen ist es bei der Emulsionspolymerisation der LOF acrylischen Polymer-Zusammensetzungen hauptsächlich die ethylenische Unsaturationseinheit des Acryl-Teils, die eine Polymerisation eingeht, und nicht die LOF Gruppe. Wenn die LOF Gruppe an der Polymerisation teilnimmt, sind die Polymerisationsbedingungen derart, dass genügend LOF Gruppen überleben, um bei oder nach der Filmbildung oxidativ mit anderen LOF Gruppen und/oder Hybridharzfunktionalität zu vernetzen und/oder die oxidative Vernetzung zwischen Hybridharz-Funktionalitäten zu fördern. Das Überleben von LOF Gruppen, wie Allyl- und Vinyl-Einheiten, bei der Polymerisation kann erzielt werden, indem man die Unterschiede der Reaktivität der ethylenisch ungesättigten Gruppen handhabt. Beispielsweise weist die ethylenisch ungesättigte acrylische Einheit eines Allyl- oder Vinyl-funktionalisierten acrylischen Monomers bei der Polymerisation eine größere Reaktivität mit styrolischen Monomeren als die LOF Allyl- oder Vinyl-Einheit auf. Als Ergebnis enthält das resultierende Polymer LOF Gruppen. Eine Beschreibung der Handhabung von Allyl-funktionalisierten acrylischen Polymer-Zusammensetzungen, um das Überleben der Allyl-Einheit bei der Emulsionspolymerisation zu fördern, kann im U.S. Patent 5,539,073 gefunden werden. Vinylfunktionalisierte acrylische Polymer-Zusammensetzungen können auf ähnliche Weise wie diejenige, die bei Allyl-funktionalisierten allylischen Polymer-Zusammensetzungen angewendet wird, gehandhabt werden.

**[0048]** Wenn die LOF Gruppe des acrylischen Polymers eine Acetacetoxy-Einheit ist, ist es unter Emulsionspolymerisationsbedingungen die ethylenisch ungesättigte Einheit, die polymerisiert. Die Acetacetoxy-Einheit bleibt durch das Polymerisationsverfahren unbeeinflusst und überlebt demgemäß.

**[0049]** Bevorzugt wird ein Latex auf Wasser-Basis, der auf in Lösungsmittel vorliegenden Alkyden oder Uralkyden basiert, unter Miniemulsionspolymerisations-Bedingungen hergestellt. Unter derartigen Bedingungen wird ein in Lösungsmittel vorliegendes Alkyd oder Uralkyd in mindestens einem LOF acrylischen Monomer gelöst, jeweils wie oben beschrieben. Gemäß der Erfindung wird ein in Lösungsmittel vorliegendes Alkyd oder Uralkyd als in mindestens einem LOF acrylischen Monomer "gelöst" oder löslich angesehen, wenn sich nach der Zugabe des in Lösungsmittel vorliegenden Alkyds oder Uralkyds zu mindestens einem LOF acrylischen Monomer und anschließendem Rühren eine klare bis leicht trübe Lösungsmischung ohne ersichtliche Phasentrennung beim Stehenlassen bildet (d.h. die Lösung erscheint homogen). Die resultierende Mischung wird dann in einem wässrigen Medium dispergiert, um eine Voremulsion zu bilden. Bei dem wässrigen Medium kann es sich um irgendein in der Technik bekanntes wässriges Medium handeln, das bei derartigen Polymerisationsbedingungen verwendet wird, wie beispielsweise eine Wasser/Tensid-Lösung. Beispiele für geeignete Tenside umfassen Natriumdodecylsulfat, TERGITOL 15-5-40, AEROSOL OT-NV und DOWFAX 2A1. Die Voremulsion wird dann unter Verwendung einer Hochschervorrichtung geschert, um eine Miniemulsion zu bilden. Durch Scheren der Emulsion zur Bildung kleiner Tröpfchen vor der Polymerisation wird sichergestellt, dass die vorherrschende Nukleationsstelle und anschließende Polymerisationsstelle innerhalb der Tröpfchen auftritt. Als Ergebnis wird ein Transport des Monomers aus den Tröpfchen und ein Ausfallen des in Lösungsmittel vorliegenden Alkyds oder Uralkyds verhindert. Im Wesentlichen wird ein zuvor in Lösungsmittel vorliegendes System nun in Wasser vorliegend, wie oben beschrieben. Vorzugsweise liegt die Größe der Tröpfchen der Miniemulsion im Bereich von 50 bis 500 nm. Die Miniemulsion kann dann wie bei Latizes auf der Basis von in Wasser vorliegenden Alkyden oder Uralkyden derart polymerisiert werden, dass genügend LOF Gruppen verbleiben, um eine oxidative Vernetzung von Filmen zu ermöglichen, wie oben beschrieben.

**[0050]** Das Polymerisationsverfahren, durch welches die Hybridlatizes hergestellt werden, kann auch einen Initiator, ein Reduktionsmittel oder einen Katalysator erfordern. Geeignete Initiatoren umfassen herkömmliche

Initiatoren, wie Ammoniumpersulfat, Ammoniumcarbonat, Wasserstoffperoxid, t-Butylhydroperoxid, Ammonium- oder Alkalisulfat, Dibenzoylperoxid, Laurylperoxid, Di-t-butylperoxid, 2,2'-Azobisisobutyronitril, Benzoylperoxid.

**[0051]** Geeignete Reduktionsmittel sind diejenigen, welche die Polymerisationsgeschwindigkeit erhöhen, und umfassen z.B. Natriumbisulfit, Natriumhydrogensulfit, Natriumformaldehydsulfoxylat, Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure und deren Mischungen.

**[0052]** Geeignete Katalysatoren sind diejenigen Verbindungen, welche die Zersetzung des Polymerisationsinitiators unter den Polymerisationsreaktionsbedingungen fördern, wodurch die Polymerisationsgeschwindigkeit erhöht wird. Geeignete Katalysatoren schließen Übergangsmetallverbindungen und Trockner ein. Beispiele für derartige Katalysatoren umfassen Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat, Eisen(II)-chlorid, Kupfer(II)-sulfat, Kupfer(II)-chlorid, Cobaltacetat, Cobalt(II)-sulfat und deren Mischungen.

**[0053]** Gegebenenfalls kann ein herkömmliches Tensid oder eine Kombination von Tensiden als Costabilisator oder Cotensid, wie ein anionischer oder nichtionischer Emulgator, bei der Suspensions- oder Emulsionspolymerisationsherstellung eines Hybridlatex der Erfindung verwendet werden. Beispiele für bevorzugte Tenside umfassen Alkali- oder Ammoniumalkylsulfat, Alkylsulfonsäure oder Fettsäure, oxyethyliertes Alkylphenol, Sulfo succinate und Derivate oder jede Kombination von anionischem oder nichtionischem Tensid. Ein bevorzugter Tensid-Monomer ist AEROSOL OT NV® (ein Tensid, das im Handel von Cytec Industries, West Patterson, New Jersey, erhältlich ist). Eine Liste von geeigneten Tensiden ist in der Abhandlung: McCutcheon's Emulsifiers & Detergents, North American Edition, MC Publishing Co., Glen Rock, N. J., 1997, erhältlich. Bevorzugt wird ein herkömmliches Tensid oder eine herkömmliche Kombination von Tensiden verwendet, wenn der Alkyd- oder Uralkyd-Teil des Hybridharzes bis zu 35 Gew.-%, im Allgemeinen 5 – 20 Gew.-% der Gesamtfeststoffe des Latex darstellt. Vorzugsweise sorgt das Tensid für eine Tröpfchen/Teilchen-Stabilität, hat jedoch eine minimale Nukleation in der wässrigen Phase (mizellar oder homogen) zur Folge.

**[0054]** Wenn der resultierende Hybridlatex mit Trocknersalzen formuliert wird, die typisch in Alkyd- oder Uralkyd-Beschichtungsmitteln verwendet werden, und LOF Einheiten in dem Acryl-Teil des Hybrids vorliegen, werden deutliche Verbesserungen bei, unter anderen Eigenschaften, dem Latexgelbruchteil und dem -quellverhältnis (LGB bzw. LQV) beobachtet. Während der Alkyd- oder Uralkyd-Teil des Hybridlatex der Erfindung eine wichtige Rolle sowohl bei der Stabilisierung des Hybridlatex als auch bei der Verbesserung der Filmbildung spielt, ist es die Anwesenheit des LOF Acryl-Teils des Hybrids, die bessere physikalische und mechanische Filmeigenschaften ermöglicht. Die verbesserten Eigenschaften stehen mit einer größeren Vernetzungsdichte in Beziehung, als sie bei Hybridharzen beobachtet wird, die nicht LOF Acryl-Teile enthalten.

**[0055]** Im Allgemeinen stellt der Alkyd- oder Uralkyd-Teil des Hybridlatex 5 – 60 Gew.-%, bevorzugt 10 – 50 Gew.-%, bevorzugter 20 – 40 Gew.-% der Gesamtfeststoffe des Latex dar, während der Acryl-Teil des Hybridlatex 30 – 90 Gew.-%, bevorzugt 50 – 80 Gew.-%, bevorzugter 60 – 80 Gew.-% der Gesamtstoffe des Latex darstellt. Derartige Hybridlatizes können weiter in Beschichtungsmassen verwendet werden.

**[0056]** Eine Beschichtungsmasse der Erfindung enthält einen Latex einer Hybridharzdispersion der Erfindung und kann durch in der Technik bekannte Verfahren hergestellt werden, z.B. wie es in den U.S. Patenten Nr. 4,698,391, 4,737,551 und 3,345,313 offenbart ist. Beispiele für derartige Beschichtungsmassen umfassen z.B. Architektur-Anstrichmittel, Wartungs-Anstrichmittel, Industrie-Anstrichmittel, Automobil-Anstrichmittel, Textilbeschichtungsmittel, Druckfarben/Tinten, Klebstoffe und Beschichtungen für Papier, Holz und Kunststoffe. Die Beschichtungsmassen der Erfindung enthalten deutlich weniger Lösungsmittel, weniger als 25 Gew.-% bis so wenig wie 1 Gew.-% und selbst einen null VOC-Gehalt. Der Alkyd- oder Uralkyd-Teil des Hybridharzes behält die wünschenswerten Eigenschaften eines Alkyds oder Uralkyds bei, während der LOF Acryl-Teil des Harzes die oxidative Vernetzungsfähigkeit des Alkyd- oder Uralkyd-Hybridharzes bei Umgebungstemperatur ergänzt oder verstärkt. Die Beschichtungsmassen der Erfindung erzeugen Beschichtungen mit hohem Glanz, schneller Härtung und guter Säure- und Alkalibeständigkeit.

**[0057]** Die Beschichtungsmasse kann unter Verwendung von in der Technik bekannten Verfahren (z.B. durch Sprühauflösung von 76 – 102 Mikrometern (3 bis 4 Mil) nassem Beschichtungsmittel auf eine Metallplatte und 30-minütiges Erwärmen in einem Umluftofen bei 150 °C) auf ein Substrat aufgetragen und gehärtet werden. Bei dem Substrat kann es sich um irgendein übliches Substrat handeln, wie Papier, Polyesterfolien, wie Polyethylen und Polypropylen, Metalle, wie Aluminium und Stahl, Glas, Urethan-Elastomere und grundierte (angestrichene) Substrate. Die Beschichtungsmasse der Erfindung kann bei Raumtemperatur (Umgebungshärtung), bei erhöhten Temperaturen (Wärmehärtung) oder photochemisch gehärtet werden.

**[0058]** Eine Beschichtungsmasse der Erfindung kann weiter Beschichtungsmitteladditive enthalten. Beispiele für derartige Beschichtungsmitteladditive umfassen ein oder mehrere Egalisier-, Viskositätsveränderungs- und Verlaufmittel, wie Silikone, Fluorkohlenstoffe oder Cellulose-Derivate; Streckmittel, reaktive Koaleszenz-Hilfsmittel, wie diejenigen, die im U.S. Patent Nr. 5,349,026 beschrieben sind; Weichmacher; Mattierungsmittel; Pigmentbenetzungs- und -dispergiermittel und Tenside; Ultraviolett- (UV-) Absorptionsmittel; UV-Lichtstabilisatoren; tönende Pigmente; Färbemittel; Entschäumungs- und Schaumverhütungsmittel; Antiabsetz-, Lackläuferverhinderungs- und Viskositätserhöhungsmittel; Hautverhütungsmittel; Antiaufschwimm- und Antiausschwimm-Mittel; Biozide, Fungizide und Schimmelverhütungsmittel; Korrosionsinhibitoren; Verdickungsmittel oder Koaleszenzmittel. Spezielle Beispiele für derartige Additive können in Raw Materials Index, veröffentlicht von der National Paint & Coatings Association, 1500 Rhode Island Avenue, N.W., Washington, D.C. 20005, gefunden werden.

**[0059]** Weitere Beispiele für derartige Additive und Emulsionspolymerisationsmethoden können im U.S. Patent Nr. 5,371,148 gefunden werden.

**[0060]** Beispiele für Mattierungsmittel umfassen synthetisches Siliciumdioxid, erhältlich von Davison Chemical Division von W.R. Grace & Company unter dem Handelsnamen SYLOID®; Polypropylen, erhältlich von Hercules Inc. unter dem Handelsnamen HERCOFLAT®, und synthetisches Silicat, erhältlich von J.M. Huber Corporation unter dem Handelsnamen ZEOLEX®.

**[0061]** Beispiele für Dispergiermittel und Tenside umfassen Natriumbis(tridecyl)sulfosuccinat, Di(2-ethylhexyl)natriumsulfosuccinat, Natriumdihexylsulfosuccinat, Natriumdicyclohexylsulfosuccinat, Diamylnatriumsulfosuccinat, Natriumdiisobutylsulfosuccinat, Dinatriumisodecylsulfosuccinat, Halbester von Dinatriumbornsteinsäure mit ethoxyliertem Alkohol, Dinatriumalkylamidopolyethoxysulfosuccinat, Tetranatrium-N-(1,2-dicarboxyethyl)-N-octadecylsulfosuccinamat, Dinatrium-N-octasulfosuccinamat, sulfatiertes ethoxyliertes Nonylphenol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol.

**[0062]** Beispiele für Viskositäts-, Suspendier- und Verlaufmittel umfassen Polyaminoamidphosphat, Carbonsäuresalze von Polyaminamiden mit hohem Molekulargewicht und Alkylenaminsalze einer ungesättigten Fettsäure, alle erhältlich von BYK Chemie U.S.A. unter dem Handelsnamen ANTI TERRA. Weitere Beispiele umfassen Polysiloxan-Copolymere, Polyacrylat-Lösung, Celluloseester, Hydroxyethylcellulose, hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Polyamidwachs, Polyolefinwachs, Carboxymethylcellulose, Ammoniumpolyacrylat, Natriumpolyacrylat, Hydroxypropylmethylcellulose, Ethylhydroxyethylcellulose, Polyethylenoxid, Guar gummi. Andere Beispiele für Verdickungsmittel umfassen die assoziativen Methylen/Ethylenoxid-Verdickungsmittel und wasserlösliche carboxylierte Verdickungsmittel, wie beispielsweise UCAR POLYPHOBE® von Union Carbide und ACRYSOL RM 825, erhältlich von Rohm and Haas, Philadelphia, Pennsylvania.

**[0063]** Mehrere Marken-Schaumverhütungsmittel sind im Handel erhältlich und umfassen z.B. BUBREAK® von Buckman Laboratories Inc., BYK® von BYK Chemie, U.S.A., FOAMASTER® und NOPCO® von Henkel Corp./Coating Chemicals, DREWPLUS® der Drew Industrial Division von Ashland Chemical Company, TRY-SOL® und TROYKYD® von Troy Chemical Corporation, und SAG® von Union Carbide Corporation.

**[0064]** Beispiele für Fungizide, Schimmelverhütungsmittel und Biozide umfassen 4,4-Dimethyloxazolidin, 3,4,4-Trimethyloxazolidin, modifiziertes Bariummetaborat, Kalium-N-hydroxymethyl-N-methyldithiocarbamat, 2-(Thiocyanomethylthio)benzothiazol, Kaliumdimethyldithiocarbamat, Adamantan, N-(Trichlormethylthio)phthalimid, 2,4,5,6-Tetrachlorisophthalonitril, Orthophenylphenol, 2,4,5-Trichlorphenol, Dehydroessigsäure, Kupfernaphthenat, Kupferoctoat, organisches Arsen, Tributylzinnoxid, Zinknaphthenat und Kupfer-8-chinolinat.

**[0065]** Beispiele für UV-Absorptionsmittel und UV-Lichtstabilisatoren umfassen unter anderem substituiertes Benzophenon, substituierte Benzotriazole, gehinderte Amine und gehinderte Benzoate, die von American Cyanamid Company unter dem Handelsnamen CYASORB UV erhältlich sind, und Diethyl-3-acetyl-4-hydroxybenzylphosphonat, 4-Dodecyloxy-2-hydroxybenzophenon und Resorcinolmonobenzoat.

**[0066]** Beispiele für Lösungsmittel und Koaleszenzmittel sind wohlbekannt und umfassen Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek-Butanol, Isobutanol, Ethylenglycolmonobutylether, Propylenglycol-n-butylether, Propylenglycolmethylether, Propylenglycolmonopropylether, Dipropylenglycolmethylether, Diethylenglycolmonobutylether, Trimethylpentandiolmonoisobutyrate, Ethylenglycolmonoocylether, Diacetonalkohol, TE-XANOL®-Esteralkohol (Eastman Chemical Company). Derartige Lösungsmittel und Koaleszenz-Hilfsmittel

können auch reaktive Lösungsmittel und Koaleszenz-Hilfsmittel, wie Diallylphthalat, SANTOLINK XI-100®-Polyglycidylallylether von Monsanto und andere, wie in den U.S. Patenten Nr. 5,349,026 und 5,371,148 beschrieben, einschließen.

**[0067]** Pigmente, die zur Verwendung in den Beschichtungsmassen geeignet sind, die von der Erfindung ins Auge gefasst werden, sind die dem Fachmann auf dem Gebiet der Oberflächenanstriche wohlbekannten typischen organischen und anorganischen Pigmente, insbesondere diejenigen, die im Colour Index, 3. Aufl., 2d. Rev. 1982, veröffentlicht von der Society of Dyers and Colourists in association with the American Association of Textile Chemists and Colorists, angeführt sind. Beispiele umfassen die folgenden: Titandioxid, Baryterden, Ton oder Calciumcarbonat, CI Pigment White 6 (Titandioxid); CI Pigment Red 101 (rotes Eisenoxid); CI Pigment Yellow 42; CI Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4 (Kupferphthalocyanine); CI Pigment Red 49:1; und CI Pigment Red 57:1. Färbemittel wie Phthalocyaninblau, Molybdatorange, Ruß oder TIPURE R-746 (eine Aufschämmung von reinem Titan, erhältlich von Dupont Chemical, Inc., Wilmington, Delaware) sind ebenfalls für die Beschichtungsmassen der Erfindung geeignet sind.

**[0068]** Die Beispiele für verschiedene Beschichtungsmassen der Erfindung verwenden die folgenden, oben nicht beschriebenen Materialien:

AEROSOL OT-NV, Tensid von Cytec Industries, West Patterson, New Jersey

COBALT HYDROCURE II, Trockner, der von OMG, Cleveland, Ohio, verkauft wird

DOWFAX 2A1, Tensid von Dow Chemical, Midland, Michigan

KELSOL 3960-B2G-75, 3922-G-80, 3964-B2G-70 und 3904-BG4-75, in Wasser zerteilbare Alkyde, die von Reichhold Chemical, Research Triangle Park, North Carolina, verkauft werden

TERGITOL 15-S-40, Tensid, das von Union Carbide Chemical and Plastics Co., Danbury, CT, verkauft wird

TEXANOL-Esteralkohol, Koaleszenzmittel, das von Eastman Chemical Company, Kingsport, TN, verkauft wird.

**[0069]** Die folgenden Verfahren wurden verwendet, um die gemäß der Erfindung hergestellten Überzüge und Filme zu bewerten.

#### METHYLETHYLKETON-BESTÄNDIGKEIT:

**[0070]** Die Methylethylketon- (MEK-) Beständigkeit wurde als MEK-Reibungen (ein Satz hin und her) mitgeteilt. Die MEK-Reibungen wurden gemessen, indem man mehrere Mulllagen um den Kopf eines 454 g- (16 Unzen-) Kugelbolzenhammers herum befestigte. Der Hammer wird dann an einer mechanischen Vorrichtung angebracht, welche den Hammer hin- und herbewegt. Der Mull ist mit MEK gesättigt. Die Platte wird mit dem eingeweichten Mull bis zum Zeitpunkt des ersten Durchbruchs zum Substrat gerieben.

#### PENDELHÄRTE:

**[0071]** Die Pendelhärte wurde unter Verwendung eines Gardner Pendulum Hardness Tester gemessen.

#### TUKON-HÄRTE:

**[0072]** Die Tukon-Härte wurde gemäß ASTM D1474-92 bestimmt.

#### FILMGELBRUCHTEIL/QUELLVERHÄLTNIS

**[0073]** Die Filmquellverhältnisse (FQV) wurden erhalten, indem man das (Gewichts-)Verhältnis des unlöslichen Polymer-Gewichtsbruchteils, der in Aceton gequollen ist, zum Trockengewicht des unlöslichen Gewichtsbruchteils in einer trockenen Filmprobe bestimmt.

**[0074]** Das Verfahren ist wie folgt: Für jede Probenbestimmung wird ein 4" × 4" (10 × 10 cm) 325 Mesh-Stahl-sieb und ein Metallwägeschiffchen in dem Ofen erhitzt, 30 Minuten abgekühlt und gewogen (W1 bzw. W2). Nachdem der Latexfilm getrocknet und über die erforderliche Anzahl von Tagen bei Raumtemperatur gehalten worden ist, wird ein Stück des Films abgeschnitten, gewogen (W3), in eine Aluminiumpfanne gegeben und beiseite gestellt. Eine weitere Filmprobe wird ausgeschnitten, gewogen (W4) und mit überschüssigem Lösungsmittel in ein Glas mit Schraubverschluss 16 Stunden bei konstanter Temperatur auf ein Schüttelbad gegeben. Das Filmgel wird gewonnen, indem man die Lösung plus nasse Feststoffe durch das Sieb gießt und das Sieb plus zurückgehaltene nasse Feststoffe wiegt (W5).

**[0075]** An diesem Punkt werden das Sieb plus Feststoffe und die Filmprobe in dem Aluminiumschiffchen in einem Vakuumofen bei 80 °C zu konstantem Gewicht getrocknet, und das Gewicht des Siebs plus trockener Feststoffe (W6) und der Filmprobe in dem Aluminiumschiffchen (W7) wird erhalten. Die Berechnungen sind nachstehend gezeigt.

$$FGB = (W6 - W1)/[W4 * ((W7 - W2)/W3)]$$

$$FQV = (W5 - W1)/(W6 - W1)$$

Beispiele 1 – 8 (nicht innerhalb des Bereichs der Ansprüche):

#### Herstellung von KELSOL-Alkyd/Acryl-Hybridien

**[0076]** Eine Reihe von Alkyd/Acryl-Hybridien wurde unter Verwendung des dispergierbaren KELSOL-Alkydharzes, das in Tabelle 1 gezeigt ist, hergestellt. Die Hybride unterscheiden sich bezüglich des LOF-Gehalts, des Alkyd-Gehalts und des Alkyd-Typs.

**[0077]** Ein allgemeines Verfahren zur Herstellung dieser Materialien ist wie folgt: In einen 500 ml-Reaktor werden geeignete Mengen an demineralisiertem Wasser und Alkyd gegeben, zusammen mit ausreichend Ammoniumhydroxid, um den pH auf 8,0 einzustellen. Dieser Reaktorinhalt wurde auf 82 °C erwärmt, zu welchem Zeitpunkt 2,06 g Dowfax 2A1 (Natriumdodecyldiphenyloxiddisulfonat, erhältlich von Dow Chemical) und 0,93 g Ammoniumpersulfat in 22 g Wasser über 240 Minuten in den Reaktor gegeben wurden. Gleichzeitig wurden 176 g der in Tabelle 2 gezeigten Monomer-Mischung über 225 Minuten dazugegeben. Am Ende der 225 Minuten wurden 9 g Methylmethacrylat über 15 Minuten dazugegeben. Nach Beendigung der Zugaben wurde der Reaktor 1 Stunde bei 82 °C gehalten, dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Schließlich wurden 0,2 g tert-Butylhydroperoxid in 2,75 g Wasser und 0,2 g Natriumformaldehydsulfoxylat in 2,75 g Wasser unter Mischen zu dem Latex gegeben. Der Latex wurde dann durch ein 100 Mesh-Drahtsieb filtriert. Die Teilchengröße, der pH und die Prozent Feststoffe der resultierenden Hybridlatizes sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 1. Dispergierbare KELSOL-Alkydharze

KELSOL-Alkyd	Prozent Feststoffe	Säurezahl
3922-G-80	80	52 – 58
3960-B2G-75	75	37 – 41
3964-B2G-70	70	38 – 42
3904-BG4-75	75	38 – 42

Tabelle 2

Latex	KELSOL-Alkyd-Typ	Gew.-% Alkyd <sup>1</sup>	Monomer-Mischung Verhältnis MMA/BA/AAEM <sup>2</sup>	Teilchengröße (nm)	pH	Tg (°C)	Abfall (g)	Prozent Feststoffe
1	3922-G-80	9,1	60/40	60	6,0	27	14,5	47,1
2	3922-G-80	9,1	55/35/10	68	5,4	37	2,3	44,8
3	3922-G-80	9,1	50/30/20	82	5,5	38	5,9	47,0
4	3922-G-80	16,7	55/35/10	48	6,0	31	1,4	44,9
5	3922-G-80	23,1	55/35/10	41	6,2	29	2,9	44,9
6	3960-B2G-75	9,1	55/35/10	92	5,7	–	22,1	44,9
7	3964-B2G-70	9,1	55/35/10	78	5,5	–	4,6	44,9
8	3904-BG4-75	9,1	55/35/10	85	5,7	–	4,8	45,1

<sup>1</sup> Gew.-%, bezogen auf Gesamt-Polymerfeststoffe

<sup>2</sup> MMA – Methylmethacrylat; BA – Butylmethacrylat; AAEM – Acetacetoxymethacrylat

Beispiel 9 (nicht innerhalb des Bereichs der Ansprüche):

#### Filmgelbruchteile und Filmquellverhältnisse der Beispiele 1 – 8

**[0078]** Bei jedem Latex der Beispiele 1 – 8 wurden zu 50 g Latex 0,32 g 28%-iges Ammoniumhydroxid, 2,7 g einer 25%-igen wässrigen Lösung von TERGITOL 15-S-40, 1,1 g TEXANOL und 0,45 g COBALT HYDROCURE II gegeben. Es wurden Filme gegossen und eine Woche bei Raumtemperatur an Luft getrocknet. Die Filmgelbruchteile (FGB) und Filmquellverhältnisse (FQV) wurden wie oben bestimmt, außer dass Tetrahydrofuran (THF) anstelle von Aceton als Lösungsmittel verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

**[0079]** Beispiel 1 als die nicht-funktionelle Kontrolle wies ein viel höheres FQV und einen viel niedrigeren FGB auf als Systeme, die AAEM als die LOF enthielt. Beispiel 3, das die höchste Konzentration an LOF aufwies, wies das niedrigste FQV und den höchsten FGB auf.

Tabelle 3. Filmquellverhältnisse und Filmgelbruchteile der Beispiele 1 – 8

Latex Beispiel	Filmquellverhältnis	Filmgelbruchteile
1	33,9	0,36
2	8,7	0,80
3	3,9	0,89
4	6,6	0,81
5	6,3	0,82
6	17,1	0,57
7	15,3	0,62
8	9,2	0,76

#### Beispiel 10: Herstellung von Alkydharz

**[0080]** In einen 3 l-Dreihalsrundkolben, der mit einem mechanischen Rührer, einem Wasserdampf-ummantelten Teilkühler, einer Dean-Stark-Falle, einem Stickstoffeinlass und einem Wasserkühler ausgestattet war, wurden Neopentylglycol (343,9 g, 3,31 Mol), Phthalsäureanhydrid (491,9 g, 3,33 Mol), Pentaerythrit (246,7 g, 1,81 Mol), PAMOLYN 200 (Talgölfettsäure, erhältlich von Hercules, Inc., Wilmington, Delaware) (1040,1 g, 3,59 Mol), FASCAT 4100 (1,66 g) und Xylol (85,0 g) eingeführt. Die Reaktionstemperatur wurde über 1,5 Stunden allmählich auf 180 °C, dann über weitere 1,5 Stunden auf 230 °C erhöht. Man ließ die Reaktion vorstatten gehen, bis eine Säurezahl von 3 erhalten wurde. Das resultierende Alkydharz wurde abgekühlt und anschließend isoliert.

Beispiele 11 – 24: Allgemeines Verfahren zur Herstellung von Latizes aus gescherten LOF Acryl-modifizierten Alkydhybridharzen

**[0081]** Bei jedem der Beispiele 11 – 24 wurden in einen Reaktor, der aus einem 1000 ml-Harzkessel bestand, der mit einem Kühler, einer Stickstoffspülung und einem Einspeisungsrohr unter die Oberfläche ausgestattet war, 148 g Wasser gegeben. Man begann mit einer Stickstoffspülung, und der Inhalt wurde auf 80 °C erwärmt und dabei gehalten. Ein Alkyd von Beispiel 10 oder ein kommerziell erhältliches Alkyd (z.B. Duramac HS57-5866, McWhorter Technologies Inc., Chicago, Illinois; Ranbar 4495-100, Ranbar Technology Inc., Glenshaw, Pennsylvania) wurde zu einer Monomermischung (siehe Tabelle 4) gegeben und gelöst, um eine Monomer/Alkyd-Mischung zu bilden. Wasser und Tenside wurden vorgemischt, dann wurde die Monomer/Alkyd-Mischung dazugegeben, um eine Voremulsion zu bilden. Die Voremulsion wurde unter Verwendung eines IKA (Modell SD-45)-Rotor/Stator-Homogenisierers mittels Pumpen durch eine Durchflusszelle geschert, welche die Schervorrichtung umgab (etwa 3 Minuten Verweilzeit), wobei der Homogenisator bei 100 % Leistung betrieben wurde, um eine Miniemulsion zu bilden. Ein Teil der Miniemulsion (74,8 g, 10 %) wurde in den Reaktor eingeführt. Ammoniumpersulfat (0,53 g) wurde in Wasser (10 g) eingemischt und in den Reaktor eingeführt. Nach 15 Minuten wurde die verbleibende Miniemulsion über 180 Minuten in den Reaktor eingespeist.

Gleichzeitig wurde auch eine Initiatoreinspeisung, die aus Wasser (70,0 g), Ammoniumpersulfat (0,73 g) und Ammoniumcarbonat (0,73 g) zusammengesetzt war, mit 0,40 g/min eingespeist. Nach Beendigung der Einspeisungen wurde der Reaktor 15 Minuten bei 80 °C gehalten, dann wurde eine reduzierende Lösung, die aus Wasser (6,5 g), Isoascorbinsäure (1,32 g) und 0,5%-igem Eisensulfat-Heptahydrat (1,60 g) bestand, in den Reaktor gegeben. Eine Lösung von Wasser (10,50 g) und 70%-igem t-Butylhydroperoxid (1,46 g) wurde dann über 45 Minuten eingespeist. Die Reaktionsmischung wurde dann abgekühlt. In einigen Fällen wurde nachträglich ein nichtionisches Tensid (Tergitol 15-S-40) dazugegeben (siehe Tabelle 4). Der Latex wurde dann durch ein 100 Mesh-Drahtsieb filtriert, und abfiltrierbare Feststoffe oder Abfall wurden gesammelt. Die Tröpfchengröße der Miniemulsion, die Teilchengröße, die Viskosität (Brookhaven) und der pH der resultierenden wässrigen Alkyd/Acryl-Hybridharz-Latizes wurden bestimmt. Die Tröpfchen- und Teilchengrößen wurden unter Verwendung einer Mictrotrac UPA-Laserlicht-Streuvorrichtung (180° Rückstreuung) gemessen. Die Tröpfchen wurden etwa 1 : 50 in einer mit Monomer gesättigten Wasserlösung verdünnt. Die Teilchen wurden etwa 1 : 50 in Wasser verdünnt. Die Latex-Eigenschaftsdaten sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Vergleichsbeispiel 1: Allgemeines Verfahren für die Herstellung von Latizes aus nicht-gescherten LOF Acryl-modifizierten Alkyd-Hybridharzen

**[0082]** In einen Reaktor, der aus einem 1000 ml-Harzkessel bestand, der mit einem Kühler, einer Stickstoffspülung und einem Einspeisungsrohr unter die Oberfläche ausgestattet war, wurde Wasser (50 g) gegeben. Man begann mit einer Stickstoffspülung, und der Inhalt wurde auf 80 °C erwärmt. Das aus Beispiel 10 erhaltene Alkyd wurde zu der Monomeremischung (Tabelle 4) gegeben und gelöst, um eine Monomer/Alkyd-Mischung zu bilden. Wasser und Tenside wurden vorgemischt, dann wurde die Monomer/Alkyd-Mischung dazugegeben, um eine Voremulsion zu bilden. Die Voremulsion wurde nicht geschert, um eine Miniemulsion zu bilden. Die Voremulsion (54,0 g, 10 %) wurde in den Reaktor eingeführt. Ammoniumpersulfat (0,20 g) und Ammoniumcarbonat (0,29 g) wurden in Wasser (4,0 g) eingemischt und in den Reaktor eingeführt. Nach 15 Minuten wurde die verbleibende Voremulsion über 180 Minuten in den Reaktor eingespeist. Gleichzeitig wurde eine Initiatoreinspeisung, die aus Wasser (35,0 g) und Ammoniumpersulfat (0,21 g) zusammengesetzt war, mit 0,20 g/min eingespeist. Nach Beendigung der Einspeisungen wurde der Reaktor 15 Minuten gehalten, dann wurde eine reduzierende Lösung, die aus Wasser (2,75 g), Isoascorbinsäure (0,28 g) und 0,5%-igem Eisensulfat-Heptahydrat (0,40 g) bestand, in den Reaktor gegeben. Eine Lösung von Wasser (5,00 g) und 70%-igem t-Butylhydroperoxid (0,20 g) wurde dann über 30 Minuten eingespeist. Die Reaktionsmischung wurde dann abgekühlt. Der Latex wurde durch ein 100 Mesh-Drahtsieb filtriert, und abfiltrierbare Feststoffe oder Abfall wurden gesammelt. Bei diesem Ansatz traten aufgrund des Ausfallens eines signifikanten Teils des Alkyds sehr hohe Gehalte an Abfall auf (Tabelle 5). So ist eine Homogenisierung der Emulsion erforderlich, um einen stabilen Latex zu bilden, der ein vorgebildetes hydrophobes Polymer, wie ein Alkyd, enthält.

Tabelle 4

Beispiel	Monomer Gew.-% (BAM)	Tensid(e) Gew.-% (BAM + Alkyd)	Nachtr. Zugabe von nichtionischem Tergitol 15-S-40 (70%-ig)	Alkyd-Typ	Alkyd Gew.-% (BAM + Alkyd)
11*	MMA/BA/AAEM/MAA 55,5/41,5/0,0/3,0	1,0 % Natriumdodecylsulfat, 2,2 % Tergitol 15-S-40 (70%-ig)	n/a	Beispiel 10	25,6
12	Sty/EHA/AAEM/MAA 50,0/27,0/20,0/3,0	1,0 % Natriumdodecylsulfat	17,2 g (verdünnnt 1 : 1 Wasser : Tens.)	Beispiel 10	25,6
13*	Sty/EHA/AAEM/MAA 68,5/27,5/0,0/4,0	1,5 % Aerosol OT-NV	17,6 g (verdünnnt 1 : 1 Wasser: Tens.)	Duramac HS57- 5866	20,0
14	MMA/BA/AAEM/MAA 44,5/32,5/20,0/3,0	1,1 % Dowfax 2A1	12,6 g (verdünnnt 1 : 1 Wasser : Tens.)	Duramac HS57- 5866	25,6
15*	Sty/EHA/AAEM/MAA 68,5/27,5/0,0/4,0	1,5 % Aerosol OT-NV	17,6 g (verdünnnt 1 : 1 Wasser : Tens.)	Beispiel 10	46,0
16	Sty/EHA/AAEM/MAA 56,2/19,8/20,0/4,0	1,5 % Aerosol OT-NV	17,6 g (verdünnnt 1 : 1 Wasser : Tens.)	Beispiel 10	46,0
17	Sty/EHA/ALMA/MAA 62,3/23,7/10,0/4,0	1,5 % Aerosol OT-NV	17,6 g (verdünnnt 1 : 1 Wasser : Tens.)	Beispiel 10	46,0
18*	Sty/EHA/ALMA/MAA 68,5/27,5/0,0/4,0	1,5 % Aerosol OT-NV	17,6 g (verdünnnt 1 : 1 Wasser : Tens.)	Duramac HS 57- 5866	46,0
19	Sty/EHA/ALMA/MAA 62,3/23,7/10,0/4,0	1,5 % Aerosol OT-NV	17,6 g (verdünnnt 1 : 1 Wasser : Tens.)	Duramac HS 57- 5866	46,0
20	Sty/EHA/AAEM/MAA 62,3/23,7/10,0/4,0	1,5 % Aerosol OT-NV	17,6 g (verdünnnt 1 : 1 Wasser : Tens.)	Beispiel 10	46,0
21	Sty/EHA/AAEM/MAA 50,0/16,0/30,0/4,0	1,5 % Aerosol OT-NV	17,6 g (verdünnnt 1 : 1 Wasser : Tens.)	Beispiel 10	46,0

Beispiel	Monomer Gew.-% (BAM)	Tensid(e) Gew.-% (BAM + Alkyd)	Nachtr. Zugabe von nichtionischem Tergitol 15-S-40 (70%-ig)	Alkyd-Typ	Alkyd Gew.-% (BAM + Alkyd)
22*	Sty/MMA/EHA/AAEM/MAA 33,3/33,3/28,4/0,0/5,0	1,5 % Aerosol OT-NV	(verdünt 1 : 1 Wasser : Tens.) 17,6 g	Ranbar 4495-100	46,0
23	Sty/MMA/EHA/AAEM/MAA 30,2/30,2/24,6/10,0/5,0	1,5 % Aerosol OT-NV	(verdünt 1 : 1 Wasser : Tens.) 17,6 g	Ranbar 4495-100	46,0
24	Sty/MMA/EHA/AAEM/MAA 27,2/27,2/20,7/20,0/5,0	1,5 % Aerosol OT-NV	(verdünt 1 : 1 Wasser : Tens.) 17,6 g	Ranbar 4495-100	46,0
Vergl.-Bsp. 1	MMA/Sty//BA/MAA 31,8/31,8/31,8/4,6	1,1 % Natriumdodecylsulfat	n/a	Beispiel 10	23,1

BAM = Bezogen auf Monomer; BAM + Alkyd = Bezogen auf Monomer + Alkyd; Gesamtfeststoffe = 40 %; MMA = Methylmethacrylat; Sty = Styrol; BA = Butylacrylat, EHA = 2-Ethylhexylacrylat, AAEM = Acetacetoxyethylmethacrylat, ALMA = Allylmethacrylat, MAA = Methacrylsäure; Duramac HS 57-5866 = McWhorter-Alkyd (90 % Feststoffe im Testbenzin), Langöl (Sonnenblumenöl); Ranbar 4495-100 = Ranbar-Alkyd (100 % Feststoffe), Langöl (TOFA)

\*Beispiel nicht innerhalb des Bereichs der Ansprüche

Tabelle 5. Eigenschaftsdaten der Latizes aus den Beispielen 11 – 24 (die Beispiele 11, 13, 15, 18 und 22 liegen nicht im Bereich der Ansprüche)

Beispiel	Tröpfchengröße (nm)	Teilchengröße (nm)	pH	Viskosität (cPs)	Abfall (ppm)
11	225	175	5,0	< 10	34
12	270	132	4,6	< 10	3
13	450	210	4,5	< 10	31
14	250	270	4,4	< 10	100
15	320	180	4,5	< 10	16
16	340	170	4,5	< 10	88
17	360	170	3,7	< 10	3
18	500	180	4,8	< 10	12
19	420	220	4,2	< 10	3
20	340	174	4,2	< 10	56
21	320	170	4,2	< 10	5
22	350	220	4,2	< 10	7
23	320	200	4,5	< 10	2
24	340	220	4,2	< 10	11
Vergl.-Bsp. 1	n/a	n/a	--	--	> 10000

Beispiele 25 – 38: Formulierung(en) für Anstrichmittel

**[0083]** Die Anstrichmittelbeispiele 25 – 38 wurden jeweils aus den entsprechenden in den Beispielen 11-24 erzeugten Latizes hergestellt. Die Anstrichmittelformulierungen und Anstrichmitteleigenschaften sind in den Tabellen 6 und 7 zusammengefasst. Die Anstrichmittelbeispiele 25 und 26 wurden formuliert, indem man den entsprechenden Latex (65,8 g) dazugab, den pH unter Verwendung von 28%-igem Ammoniumhydroxid auf 8,5 einstellte und TIPURE-746 (23,9 g, Aufschämmung von reinem Titan, Dupont), PM-Acetate (10,0 g, Propylen-glycolmonomethylether, Eastman), Acrosol RM-825 (1,5 g, Verdickungsmittel) und Hydrocure II (1,0 g, OMG, 5 % Co-Metall-Katalysator) dazugab.

**[0084]** Das Anstrichmittelbeispiel 27 wurde formuliert, indem man den Latex von Beispiel 13 (65,8 g) zusetzte, den pH unter Verwendung von 28%-igem Ammoniumhydroxid auf 8,5 einstellte und TIPURE-746 (23,9 g, Aufschämmung von reinem Titan, Dupont), 50 : 50 Eastman EB : Eastman DB (7,9 g), SANTICIZER 160 (1,3 g, Weichmacher, Monsanto Co., St. Louis, Missouri), ACROSOL RM-825 (0,5 g, Verdickungsmittel) und SER-AD FA379 (0,25 g, Blitzrostinhibitör, Huls America, Inc., Somerset, New Jersey) dazugab. Das Anstrichmittelbeispiel 28 wurde formuliert, indem man den Latex von Beispiel 14 (65,8 g) zusetzte, den pH unter Verwendung von 28%-igem Ammoniumhydroxid auf 8,5 einstellte und TIPURE-746 (23,9 g, Aufschämmung von reinem Titan, Dupont), PM-Acetate (10,0 g, Koaleszenzmittel), ACROSOL RM-825 (0,9 g, Verdickungsmittel) und Diet-hylmaleat (1,28 g, Koaleszenzmittel, Aldrich) dazugab. Weder das Anstrichmittelbeispiel 27 noch 28 enthielten einen Katalysator.

**[0085]** Die Anstrichmittelbeispiele 29 – 38 wurden formuliert, indem man den entsprechenden Latex der Beispiele 15 – 24 (65,8 g) zusetzte, den pH unter Verwendung von 28%-igem Ammoniumhydroxid auf 8,5 einstellte und TIPURE R-746 (23,9 g, Aufschämmung von reinem Titan, Dupont), 50 : 50 Eastman EB Eastman DB (5,3 g), Acrosol RM-825 (0,5 g, Verdickungsmittel), Hydrocure II (0,5 g, OMG, 5 % Co-Metall-Katalysator) und SER-AD FA379 (0,25 g, Blitzrostinhibitör, Huls America, Inc.) dazugab.

**[0086]** Wie in Tabelle 6 gezeigt, ergeben die Beispiele 25 – 30 und 36 – 38, dass die Einverleibung von Acetacetoxymethacrylat (AAEM) als latentem oxidativ funktionellem Monomer zu deutlichen Verbesserungen bei den MEK-Doppelreibungen führt. Die Beispiele 29 – 30 und 36 bis 38 demonstrieren weiter, dass nicht nur die

MEK-Doppelreibungen verbessert werden, sondern auch die Härte wesentlich höher ist, wenn AAEM anwesend ist. Die Beispiele 29 und 30 zeigen weiter, dass die Härte bei Proben, die bezüglich Wasserbeständigkeit durch einstündiges Eintauchen des Anstrichs in Wasser bei 60 °C, dann Gestatten, dass sich der Anstrich 3 Stunden lang erholt, getestet wurden, die Härte zunimmt, wenn AAEM anwesend ist.

**[0087]** Wie in Tabelle 7 gezeigt, zeigen die Anstrichmittelbeispiele 29 und 31 – 33, dass die Einverleibung von Allylmethacrylat (ALMA) ebenfalls zu deutlichen Verbesserungen bei den MEK-Doppelreibungen führt, insbesondere wenn der Anstrich wärmebehandelt wird. Verbesserungen der Härte werden ebenfalls verwirklicht, wenn ALMA vorliegt.

Beispiele 39 – 42: Formulierungen) für klare Filme

**[0088]** Wie in Tabelle 8 gezeigt, erhöht bei jedem klaren Film der Beispiele 39 – 42, die auf den Latex-Beispielen 15, 16, 20 bzw. 21 basieren (hergestellt mit dem Alkyd in Beispiel 10), die Einverleibung eines latenten oxidativ funktionellen Monomers den Gelbruchteil (und verringert das Quellverhältnis), was die Ausirkung des LOF Monomers auf die Verstärkung der Vernetzung nach Filmbildung demonstriert. Die Gelbruchteil/Quellverhältnis-Messungen bei jedem klaren Film wurden vorgenommen, indem man den pH unter Verwendung von 28%-igem Ammoniumhydroxid auf 8,5 einstellte. Es wurde kein Katalysator verwendet. Alle Filme wurden zu etwa 1 Mil Dicke aufgetragen und 1 und/oder 2 Wochen bei Umgebungsbedingungen gehärtet. Filme, die wärmebehandelt wurden, wurden dies nach Härtung bei Umgebungsbedingungen über 2 Wochen. Sie wurden dann 30 Minuten lang in einen Konvektionsofen bei 150 °C gegeben.

Tabelle 6. Anstrichmittelformulierungen

An- strich- mittel - Bsp.	Latex- Bsp.	Alkyd- Typ	Alkyd- Gehalt (BAM + Alkyd)	AAEM- Gehalt	MEK-DR	Härte			Pendel			Bleistift			Wasserbest.
						1 Wo	2 Wo	2 Wo	1 Wo	2 Wo	2 Wo	1 Wo	2 Wo	1 Wo	
25	11	Beispiel 10	25	0	--	10	--	--							
26	12	Beispiel 10	25	20	--	52	--	--							
27	13	Duramac 57- 5866	20	0	3	--	--	--							
28	14	Duramac 57- 5866	25	20	--	137	--	--							
29	15	Beispiel 10	46	0	3	4	4	4	3,0	3,7	8,4	27	32	59	3B
30	16	Beispiel 10	46	20	17	6	133	3,7	5,6	10,6	38	40	81	B	3B
36	22	Ranbar 4495-100	46	0	5	4	4	4,2	4	10,1	31	35	63		B
37	23	Ranbar 4495-100	46	10	37	16	75	6,1	6	12,4	35	39	73		
38	24	Ranbar 4495-100	46	20	14	50	206	6,4	6,6	12,6	42	46	69		

BAM = Bezogen auf Monomer; BAM + Alkyd = Bezogen auf Monomer + Alkyd; AAEM = Acetacetoxyethylmethacrylat  
 Duramac 57-5866 = McWhorter-Alkyd (90 % Feststoffe in Testbenzin), Langöl (Sonnenblumenöl); Ranbar 4495-100 = Ranbar-Alkyd (100 % Feststoffe),  
 Langöl (TOFA)

Tabelle 7. Anstrichmittelformulierungen

Anstrich- mittel-Bsp.	Latex-Bsp.	Alkyd- Typ	Alkyd-Gehalt (BAM + Alkyd)	ALMA- Gehalt	MEK-DR			Härte			Pendel		
					1 Wo	2 Wo	2 Wo Erwärm.	1 Wo	2 Wo	2 Wo Erwärm.	1 Wo	2 Wo	2 Wo Erwärm.
29	15	Beispiel 10	46	0	3	4	4	3,0	3,7	8,4	27	32	59
31	17	Beispiel 10	46	10	4	4	103	2,1	2,6	6,9	17	22	54
32	18	Duramac 57-5866	46	0	4	3	5	4,2	4,4	7,7	30	36	56
33	19	Duramac 57-5866	46	10	8	11	87	4,8	5,9	11,6	30	33	52

BAM + Alkyd = Bezogen auf Monomer + Alkyd

ALMA = Allylmethacrylat

Duramac HS 57-5866 = McWhorter-Alkyd (90 % Feststoffe in Testbenzin), Langöl (Sonnenblumenöl)

Tabelle 8. Klare Filme

Klarer Film	Latex- Bsp.	Alkyd- Typ	Alkyd-Gehalt (BAM + Alkyd)	AAEM- Gehalt	Gelbruchteil			Quellverhältnis		
					1 Wo	2 Wo	2 Wo Erwärm.	1 Wo	2 Wo	2 Wo Erwärm.
39	15	Beispiel 10	46	0	2	19	42	80	48	12
40	20	Beispiel 10	46	10	25	46	85	92	37	10
41	16	Beispiel 10	46	20	48	64	88	27	20	8
42	21	Beispiel 10	46	30	40	55	86	33	17	7

BAM + Alkyd = Bezogen auf Monomer + Alkyd

AAEM = Acetacetoxyethylmethacrylat

Beispiele 43 – 46: Allgemeines Verfahren zur Herstellung von Latizes aus gescherten LOF Acryl-modifizierten Uralkyd-Hybridharzen

**[0089]** Bei jedem der Latex-Beispiele 43 – 46 wurden 148 g Wasser in einen Reaktor gegeben, der aus einem 1000 ml-Harzkessel bestand, welcher mit einem Kühler, einer Stickstoffspülung und einem Einspeisungsrohr unter die Oberfläche ausgestattet war. Man begann mit einer Stickstoffspülung, und der Inhalt wurde auf 80 °C erwärmt und dabei gehalten. Ein kommerziell erhältliches Uralkyd (z.B. SPENKEL F87-M80, erhältlich von Reichhold Chemicals, Research Triangle Park, North Carolina, und CARBAMAC 57-5794, erhältlich von McWhorter Technologies, Inc., Chicago, Illinois) wurde zu einer Monomeremischung (siehe Tabelle 9) gegeben und gelöst, um eine Monomer/Uralkyd-Mischung zu bilden. Wasser und Tenside wurden vorgemischt, dann wurde die Monomer/Uralkyd-Mischung dazugegeben, um eine Voremulsion zu bilden. Die Voremulsion wurde unter Verwendung eines IKA (Modell SD-45)-RotonStator-Homogenisierers mittels Pumpen durch eine Durchflusszelle geschert, welche die Schervorrichtung umgab (etwa 3 Minuten Verweilzeit), wobei der Homogenisator bei 100 % Leistung betrieben wurde, um eine Miniemulsion zu bilden. Ein Teil der Miniemulsion (74,8 g, 10 %) wurde in den Reaktor eingeführt. Ammoniumpersulfat (0,53 g) wurde in Wasser (10 g) eingemischt und in den Reaktor eingeführt. Nach 15 Minuten wurde die verbleibende Miniemulsion über 180 Minuten in den Reaktor eingespeist. Gleichzeitig wurde eine Initiatoreinspeisung, die aus Wasser (70,0 g), Ammoniumpersulfat (0,73 g) und Ammoniumcarbonat (0,73 g) zusammengesetzt war, ebenfalls über 180 Minuten mit 0,40 g/min eingespeist. Nach Beendigung der Einspeisungen wurde der Reaktor 15 Minuten bei 80 °C gehalten, dann wurde eine reduzierende Lösung, die aus Wasser (6,5 g), Isoascorbinsäure (1,32 g) und 0,5%-igem Eisensulfat-Hepatahydrat (1,60 g) bestand, in den Reaktor gegeben. Eine Lösung von Wasser (10,50 g) und 70%-igem t-Butylhydroperoxid (1,46 g) wurde dann über 45 Minuten eingespeist. Die Reaktionsmischung wurde dann abgekühlt. In einigen Fällen wurde nachträglich ein nichtionisches Tensid (Tergitol 15-5-40) dazugegeben (siehe Tabelle 9). Der Latex wurde dann durch ein 100 Mesh-Drahtsieb filtriert, und abfiltrierbare Feststoffe oder Abfall wurden gesammelt. Die Tröpfchengröße der Miniemulsion, die Teilchengröße, die Viskosität (Brookhaven) und der pH der resultierenden wässrigen Uralkyd/Acryl-Hybridharz-Latizes wurden bestimmt. Tröpfchen- und Teilchengrößen wurden unter Verwendung einer Mictrotrac UPA-Laserlicht-Streuvorrichtung (180° Rückstreuung) gemessen. Die Tröpfchen wurden etwa 1 : 50 in einer mit Monomer gesättigten Wasserlösung verdünnt. Die Teilchen wurden etwa 1 : 50 in Wasser verdünnt. Die Latex-Eigenschaftsdaten sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 9

Latex-Beispiel	Monomer Gew.-% (BAM)	Tensid(e) BAM + Uralkyd	Nachtr. Zugabe von nichtionischem Tergitol 15-S-40 (70%-ig)	Uralkyd-Typ	Uralkyd-Gew.-% (BAM + Uralkyd)
43*	Sty/EHA/AAEM/MAA 65,1/30,7/0,0/4,2	1,5 % Aerosol OT-NV	Keines	Spenkel F87-M80	40,0
44	Sty/EHA/AAEM/MAA 54,8/24,3/16,7/4,2	1,5 % Aerosol OT-NV	Keines	Spenkel F87-M80	40,0
45*	Sty/EHA/AAEM/MAA 65,1/30,7/0,0/4,2	1,5 % Aerosol OT-NV	Keines	Carbamac 57-5794	40,0
46	Sty/EHA/AAEM/MAA 44,5/18,0/33,3/4,2	1,5 % Aerosol OT-NV	Keines	Carbamac 57-5794	40,0

BAM = Bezogen auf Monomer; BAM + Uralkyd = Bezogen auf Monomer + Uralkyd  
 Gesamt-Feststoffe = 40 %  
 Sty = Styrol, EHA = 2-Ethylhexylacrylat, AAEM = Acetacetoxyethylmethacrylat, MAA = Methacrylsäure

Tabelle 10 Eigenschaftsdaten der Latex-Beispiele 43 – 46 (Beispiele 43 und 45 nicht innerhalb des Bereichs der Ansprüche)

Latex-Beispiel	Uralkyd-Typ	Tröpfchengröße (nm)	Teilchengröße (nm)	pH	Viskosität (cps)	Abfall (ppm)
43	Spenkel F87-M80	480	200	5,2	< 10	94
44	Spenkel F87-M80	410	180	5,2	< 10	114
45	Carbamac 57-5794	430	215	4,3	< 10	89
46	Carbamac 57-5794	440	195	4,3	< 10	117

## Beispiele 47 – 50: Formulierungen für Anstrichmittel

[0090] Wie in Tabelle 11 gezeigt, wurden die Anstrichmittel-Beispiele 47 – 50 formuliert, indem der entsprechende Latex (65,8 g) zugesetzt wurde, der pH unter Verwendung von 28%-igem Ammoniumhydroxid auf 8,5 eingestellt wurde und TIPURE R-746 (27,3 g, Aufschlämmung von reinem Titan, Dupont), Propylenglycolbutyether (PnB) (5,5 g, Dow Chemical, Midland, Michigan), Hydrocure II (0,5 g, OMG, 0,5 % Co-Metall-Katalysator) dazugegeben wurden.

## Beispiele 51 – 54: Formulierung(en) für klare Filme

**[0091]** Wie in Tabelle 12 gezeigt, erhöht bei jedem Film der Beispiele 51 – 54, die auf den entsprechenden Latex-Beispiele 43 – 46 basieren, die Einverleibung eines latenten oxidativ funktionellen Monomers den Gelbruchteil (und verringert das Quellverhältnis), was die Auswirkung des LOF Monomers auf die Verstärkung der Vernetzung nach Filmbildung demonstriert. Die Gelbruchteil/Quellverhältnis-Messungen bei jedem klaren Film wurden vorgenommen, indem man unter Verwendung von 28%-igem Ammoniumhydroxid den pH auf 8,5 einstellte. Es wurde kein Katalysator verwendet. Alle Filme wurden zu einer Dicke von etwa 1 Mil aufgetragen und 1 und/oder 2 Wochen bei Umgebungsbedingungen gehärtet. Bei Filmen, die wärmebehandelt wurden, wurde dies nach 2-wöchigem Härteten bei Umgebungsbedingungen vorgenommen. Sie wurden dann 30 Minuten in einen Konvektionsofen bei 150 °C gegeben.

Tabelle 11. Anstrichmittelformulierungen

Anstrich- mittel- Bsp.	Latex- Bsp.	Uralkyd-Typ	AAEM (BAM)	MEK-DR			Härte			Pendel			Bleistift		
				1 Wo	2 Wo	2 Wo	1 Wo	2 Wo	2 Wo	1 Wo	2 Wo	2 Wo	1 Wo	2 Wo	2 Wo
47	43	Spenkel F87- M80	0	3	4	3	4,3	6,2	14,4	39	50	88	F	B	B
48	44	Spenkel F87- M80	16,7	4	3	43	5,5	7,0	17,3	53	53	103	HB	HB	F
49	45	Carbamac 57-5794	0	3	2	3	2,7	3,8	11,7	26	42	106	B	B	HB
50	46	Carbamac 57-5794	33,3	4	3	906	2,5	3,7	17	25	45	133	B	B	H

BAM = Bezogen auf Monomer

AAEM = Acetacetoxyethylmethacrylat

Tabelle 12. Klare Filme

Klarer Film	Latex- Bsp.	Uralkyd- Typ	Uralkyd- Gew.-% (BAM + Uralkyd)	AAEM-Gehalt (BAM)	Gelbruchteil			Quellverhältnis		
					1 Wo	2 Wo	2 Wo	1 Wo	2 Wo	2 Wo
51	43	Spenkel F87-M80	40,0	0	1,53	1,77	2,07	74,54	15,28	21,91
52	44	Spenkel F87-M80	40,0	16,7	2,12	17,96	74,60	18,79	13,49	7,47
53	45	Carbamac 57-5794	40,0	0	1,14	0,92	1,47	37,33	xx	54,03
54	46	Carbamac 57-5794	40,0	33,3	1,43	1,24	26,95	30,86	46,31	39,14

BAM + Uralkyd = Bezogen auf Monomer + Uralkyd; BAM = Bezogen auf Monomer  
AAEM = Acetacetoxyethylmethacrylat

### Patentansprüche

1. Acryl-modifiziertes in Wasser vorliegendes Alkyd- oder Uralkyd-Harz, umfassend das Polymerisationsprodukt einer gescherten Miniemulsion, welche ein in Lösungsmittel vorliegendes Alkyd oder Uralkyd umfasst, das in mindestens einem latenten oxidativ funktionellen Acryl-Monomer gelöst ist, wobei das Acryl-modifizierte Alkyd oder Uralkyd genügend verfügbare latente oxidativ funktionelle Gruppen besitzt, um die wirksame Vernetzung des Alkyds oder Uralkyds bei der Auftragung auf ein Substrat zu erhöhen, und wobei die latente oxidativ funktionelle Gruppe aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Allyl, Vinyl, Acetacetyl und Enamin besteht.
2. Acryl-modifiziertes Alkyd oder Uralkyd nach Anspruch 1, in dem das latente oxidativ funktionelle Acryl-Monomer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Allylmethacrylat, Vinylmethacrylat, Acetacetoxyethylmethacrylat, Hydroxybutenylmethacrylat, einem Allylester von Maleinsäure, einem Diallylester von Maleinsäure und Poly(allylglycidylether) besteht.
3. Acryl-modifiziertes Alkyd oder Uralkyd nach Anspruch 1, in dem mindestens ein latentes oxidativ funktionelles Acryl-Monomer eine Mischung von mindestens einem latenten oxidativ funktionellen Acryl-Monomer und mindestens einem ethylenisch ungesättigten Comonomer ist.
4. Acryl-modifiziertes Alkyd oder Uralkyd nach Anspruch 3, in dem das ethylenisch ungesättigte Comonomer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinylnaphthalin, Vinyltoluol, Chlormethylstyrol, Methylacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, Ethylhexylacrylat, Ethylhexylmethacrylat, Octylacrylat, Octylmethacrylat, Glycidylmethacrylat, Carboimidmethacrylat, Alkylcrotonaten, Vinylacetat, Di-n-butylmaleat, Diocetylmaleat, t-Butylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, N,N'-Dimethylaminopropylmethacrylamid, 2-t-Butylaminoethylmethacrylat, N,N'-Dimethylaminoethylacrylat, N-(2-Methacryloyloxyethyl)ethylenharnstoff und Methacrylamidoethylmethylenharnstoff besteht.
5. Acryl-modifiziertes Alkyd oder Uralkyd nach Anspruch 4, in dem das ethylenisch ungesättigte Comonomer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinylnaphthalin, Vinyltoluol und Chlormethylstyrol besteht.
6. Latex auf Wasser-Basis, umfassend Wasser und ein Acryl-modifiziertes Alkyd oder Uralkyd, welches das Polymerisationsprodukt einer gescherten Miniemulsion umfasst, die ein in einem Lösungsmittel vorliegenden Alkyd oder Uralkyd umfasst, das in mindestens einem latenten oxidativ funktionellen Acryl-Monomer gelöst ist, wobei das Acryl-modifizierte latente Alkyd oder Uralkyd genügend verfügbare latente oxidativ funktionelle Gruppen besitzt, um die wirksame Vernetzung des Acryl-modifizierten Alkyds oder Uralkyds bei der Auftragung auf ein Substrat zu erhöhen.
7. Latex auf Wasser-Basis nach Anspruch 6, in dem das Acryl-modifizierte Alkyd oder Uralkyd 5 – 60 Gew.-% des in Lösungsmittel vorliegenden Alkyds oder Uralkyds, bezogen auf die Gesamtstoffe des Latex, und 40 – 95 Gew.-% des latenten oxidativ funktionellen Acryl-Monomers, bezogen auf die Gesamtstoffe des Latex, umfasst.
8. Latex auf Wasser-Basis nach Anspruch 6, weiter umfassend ein Cotensid, und wobei das in Lösungsmittel vorliegende Alkyd oder Uralkyd 5 – 35 Gew.-% der Gesamtstoffe des Latex umfasst.
9. Latex auf Wasser-Basis nach Anspruch 6, in dem die latente oxidativ funktionelle Gruppe aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Allyl, Vinyl, Acetacetyl und Enamin besteht.
10. Latex auf Wasser-Basis nach Anspruch 6, in dem das latente oxidativ funktionelle Acryl-Monomer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Allylmethacrylat, Vinylmethacrylat, Acetacetoxyethylmethacrylat, Hydroxybutenylmethacrylat, einem Allylester von Maleinsäure, einem Diallylester von Maleinsäure und Poly(allylglycidylether) besteht.
11. Latex auf Wasser-Basis nach Anspruch 6, in dem das latente oxidativ funktionelle Acryl-Monomer eine Mischung von mindestens einem latenten oxidativ funktionellen Acryl-Monomer und mindestens einem ethylenisch ungesättigten Comonomer ist.
12. Latex auf Wasser-Basis nach Anspruch 11, in dem das ethylenisch ungesättigte Comonomer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinylnaphthalin, Vinyltoluol, Chlormethylstyrol, Methyl-

acrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, Ethylhexylacrylat, Ethylhexylmethacrylat, Octylacrylat, Octylmethacrylat, Glycidylmethacrylat, Carbodiimidmethacrylat, Alkylcrotonaten, Vinylacetat, Di-n-butylmaleat, Diocylmaleat, t-Butylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, N,N'-Dimethylaminopropylmethacrylamid, 2-t-Butylaminoethylmethacrylat, N,N'-Dimethylaminoethylacrylat, N-(2-Methacryloyloxyethyl)ethylenharnstoff und Methacrylamidoethylethylenharnstoff besteht.

13. Beschichtungsmasse, umfassend einen Latex auf Wasser-Basis nach Anspruch 6 und mindestens ein Additiv, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Viskositätsveränderern, Verlaufmitteln, Streckmitteln, reaktiven Koaleszenzhilfsmitteln, Weichmachern, Mattierungsmitteln, Pigmentbenetzungs- und -dispergiermitteln, Tensiden, Ultraviolett- (UV-) Absorptionsmitteln, UV-Licht-Stabilisatoren, tönenden Pigmenten, Färbemitteln, Entschäumungsmitteln, Schaumverhütungsmitteln, Antiabsetz-, Lacklauferverhinderungs- und Viskositätserhöhungsmitteln, Hautverhütungsmitteln, Antiaufschwimmmitteln, Antiausschwimmmitteln, Bioziden, Fungiziden, Schimmelverhütungsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Verdickungsmitteln und Koaleszenznitteln besteht.

14. Verfahren zur Herstellung eines Latex auf Wasser-Basis, umfassend den Schritt der Polymerisation einer gescherten Miniemulsion, welche ein in Lösungsmittel vorliegendes Alkyd oder Uralkyd umfasst, das in mindestens einem latenten oxidativ funktionellen Acryl-Monomer gelöst ist, unter Bedingungen, die für das Überleben der latenten oxidativen Funktionalität des Acryl-Monomers ausreichend sind, wobei die latente oxidativ funktionelle Gruppe aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Allyl, Vinyl, Acetacetyl und Enamin besteht.

15. Verfahren nach Anspruch 14, in dem das latente oxidativ funktionelle Acryl-Monomer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Allylmethacrylat, Vinylmethacrylat, Acetacetoxyethylmethacrylat, Hydroxybutenylmethacrylat, einem Allylester von Maleinsäure, einem Diallylester von Maleinsäure und Poly(allylglycidylether) besteht.

16. Verfahren nach Anspruch 14, in dem die Polymerisation eine Emulsionspolymerisation ist.

17. Verfahren zur Herstellung eines Latex auf Wasser-Basis, umfassend die Schritte:  
In-Kontakt-Bringen eines in Lösungsmittel vorliegenden Alkyds oder Uralkyds mit mindestens einem latenten oxidativ funktionellen Acryl-Monomer, um eine Monomer/Alkyd-Mischung zu bilden, wobei das in Lösungsmittel vorliegende Alkyd oder Uralkyd in dem latenten oxidativ funktionellen Acryl-Monomer löslich ist;  
Dispergieren der Monomer/Alkyd-Mischung in einem wässrigen Medium, um eine Voremulsion zu bilden;  
Scheren der Voremulsion, um eine Miniemulsion zu bilden; und Polymerisieren der Miniemulsion.

18. Verfahren nach Anspruch 17, in dem das wässrige Medium Wasser und ein Tensid umfasst.

19. Verfahren nach Anspruch 17, in dem die Miniemulsion Tröpfchen in einem Größenbereich von 50 bis 500 nm umfasst.

20. Verfahren nach Anspruch 17, in dem die latente oxidativ funktionelle Gruppe aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Allyl, Vinyl, Acetacetyl und Enamin besteht.

21. Verfahren nach Anspruch 17, in dem das latente oxidativ funktionelle Acryl-Monomer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Allylmethacrylat, Vinylmethacrylat, Acetacetoxyethylmethacrylat, Hydroxybutenylmethacrylat, einem Allylester von Maleinsäure, einem Diallylester von Maleinsäure und Poly(allylglycidylether) besteht.

22. Verfahren nach Anspruch 14, in dem die gescherte Miniemulsion weiter mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Comonomer umfasst.

23. Verfahren nach Anspruch 17, in dem die Monomer/Alkyd-Mischung weiter mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Comonomer umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen