



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 234 433 A1

4(51) C 09 D 3/66
C 09 D 3/56

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 09 D / 272 975 5	(22)	01.02.85	(44)	02.04.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Lackharz Zwickau, 9502 Zwickau, Flurstraße, DD
(72)	Behr, Karin, Dipl.-Chem.; Lohs, Werner, Dipl.-Chem.; Leuschner, Lotte; Schwanz, Günter; Mosebach, Manfred, Dipl.-Chem.; Trebbin, Jürgen, DD

(54)	Alkyd-Aminharz-Einbrenn-Anstrichstoffe mit erhöhtem Verarbeitungsfestkörper
------	---

(57) Die Erfindung betrifft Alkyd-Aminharz-Einbrenn-Anstrichstoffe, bei denen der Festkörpergehalt bei der Verarbeitungsviskosität deutlich erhöht ist, ohne daß dadurch die Eigenschaften der mit den Anstrichstoffen hergestellten Überzüge beeinträchtigt werden. Für die Herstellung der Anstrichstoffe wird ein Bindemittelgemisch eingesetzt, das aus 14 bis 33 Masse-Teilen eines für 100 bis 160 °C Einbrennlack üblichen, wärmehärtenden, mit niedermolekularen Alkoholen veretherten Amin-Formaldehydharzes und aus 86 bis 67 Masse-Teilen eines Alkydharzes, das 20 bis 40 Ma.-% Fettsäure und 15 bis 50 Ma.-% eines Umsetzungsproduktes des Dicyclopentadiens mit α,β -ethylenisch ungesättigten Dikarbonsäuren enthält, besteht. Das Bindemittelgemisch wird in einem Lösungsmittelgemisch gelöst, in dem bis zu 30 Ma.-% n-Butanol enthalten sind.

Erfindungsanspruch:

Alkyd-Aminharz-Einbrenn-Anstrichstoffe mit erhöhtem Verarbeitungsfestkörper auf der Grundlage eines Gemisches aus Alkydharzen und Aminformaldehydharzen, Lösungsmitteln, Pigmenten, Farbstoffen, Füllstoffen und üblichen Lackhilfsmitteln, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Bindemittel ein Gemisch, bestehend aus

- A 14 bis 33 Masse-Teilen eines für 100 bis 160°C Einbrennlack üblichen, wärmehärtenden Amin-Formaldehydharzes, das mit niederen Alkoholen mit einer Kettenlänge bis zu 4 C-Atomen teilweise oder vollständig verethert ist,
- B 86 bis 67 Masse-Teilen eines Alkydharzes, das 20 bis 40 Ma.-% Fettsäure und 15 bis 50 Ma.-% eines mono- und/oder difunktionellen karboxylreaktiven Umsetzungsproduktes des Dicyclopentadiens mit α,β -ethylenisch ungesättigter Dikarbonsäure bzw. deren Anhydrid einkondensiert enthält, eine Säurezahl von 15 bis 25 mg KOH/g und eine Viskosität einer Lösung mit 75 Ma.-% Festkörper von 1 000 bis 5 000 mPa·s, vorzugsweise 1 500 bis 3 500 mPa·s, aufweist und welches in
- C einem Lösungsmittelgemisch, das bis zu 30 Ma.-% aus n-Butanol besteht, gelöst ist, enthalten.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Alkyd-Aminharz-Einbrenn-Anstrichstoffe mit erhöhtem Festkörpergehalt bei Verarbeitungviskosität, besonders für Industrielackierungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Wärmehärtende Alkyd-Aminharz-Anstrichstoffe sind seit langem bekannt. Neben guten mechanischen Eigenschaften, wie z. B. hohe Elastizität bei gleichzeitig hoher Härte der daraus hergestellten Anstrichstofffilme, weisen sie bekanntermaßen gute Glanz- und Wetterbeständigkeitswerte auf. Ein wesentlicher Mangel dieser Anstrichstoffe besteht im relativ hohen Lösungsmittelbedarf zur Einstellung der Verarbeitungviskosität (siehe Vergleichsbeispiel 1).

Wärmehärtende Anstrichstoffe mit erhöhtem Verarbeitungsfestkörper und damit verminderter Umweltbelastung auf der Grundlage verschiedener Bindemittelklassen, wie Polyurethane, Epoxidharze, Acrylate, Polyester, aber auch Alkydharze, gewinnen zunehmend an Bedeutung.

Bei Einbrenn-Anstrichstoffen auf Basis von Alkyd-Aminharz-Kombinationen werden vorwiegend besonders niedermolekulare, fettsäuremodifizierte Alkydharze vorgeschlagen. Derartige Bindemittel werden im allgemeinen aus üblichen Alkydharzrohstoffen hergestellt. Solche Bindemittel sind aus den Patentschriften DE-OS 2918511, DE-OS 2304550 und US-PS 4175063 bekannt. In der DE-OS 2907477 werden solche Alkydharze gegebenenfalls noch in speziellen Lösungsmittelgemischen gelöst. Die aus diesen Harzen hergestellten Anstrichstoffe weisen zwar einen deutlich höheren Festkörpergehalt als konventionelle Alkyd-Aminharz-Einbrennsysteme bei Verarbeitungviskosität auf, jedoch entsprechen ihre lacktechnischen, insbesondere mechanischen, Eigenschaften nicht dem bekannten Niveau. Es ist damit nicht möglich, insbesondere für die Parameter Härte und Elastizität, gleichzeitig gute Werte zu erreichen (siehe Vergleichsbeispiel 2 und 3).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, den Festkörpergehalt verarbeitungsfähiger Alkyd-Aminharz-Einbrenn-Anstrichstoffe deutlich zu erhöhen, ohne daß die lacktechnischen, insbesondere die mechanischen, Eigenschaften der resultierenden Filme beeinträchtigt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Alkyd-Aminharz-Einbrenn-Anstrichstoffe, die neben einem erhöhten Festkörpergehalt bei Verarbeitungviskosität die von konventionellen Anstrichstoffen dieser Art bekannten guten mechanischen Eigenschaften, insbesondere Härte und Elastizität, aufweisen, auf der Grundlage spezieller, neuartiger Alkydharze zu entwickeln.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß als Bindemittel ein Gemisch, bestehend aus

- A 14 bis 33 Masse-Teilen eines für 100 bis 160°C Einbrennlack üblichen, wärmehärtenden Amin-Formaldehydharzes, das mit niederen Alkoholen mit einer Kettenlänge bis zu 4 C-Atomen teilweise oder vollständig verethert ist,
- B 86 bis 67 Masse-Teilen eines Alkydharzes, das 20 bis 40 Ma.-% Fettsäure und 15 bis 50 Ma.-% eines mono- und/oder difunktionellen karboxylreaktiven Umsetzungsproduktes des Dicyclopentadiens mit α,β -ethylenisch ungesättigter Dikarbonsäure bzw. deren Anhydrid einkondensiert enthält, eine Säurezahl von 15 bis 25 mg KOH/g und eine Viskosität einer Lösung mit 75 Ma.-% Festkörper von 1 000 bis 5 000 mPa·s, vorzugsweise 1 500 bis 3 500 mPa·s, aufweist und welches in
- C einem Lösungsmittelgemisch, das bis zu 30 Ma.-% n-Butanol enthält, gelöst ist, eingesetzt wird.

Anstrichstoffe auf der Basis dieses Gemisches weisen auf Grund ihres guten Verdünnungsverhaltens bei Verarbeitungviskosität einen deutlich höheren Festkörper auf, wobei die Eigenschaften der Anstrichfilme, insbesondere Härte und Elastizität, gleichzeitig gute Werte ergeben.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Anstrichstoffe können praktisch alle handelsüblichen veretherten Melamin- und Harnstoff-Formaldehydharze, vorzugsweise auch solche mit erhöhtem Festkörpergehalt der Lieferform, eingesetzt werden.

Die speziellen Alkydharze werden nach bekannten Verfahren hergestellt. Sie enthalten neben den üblichen Rohstoffen, wie Polyolen und Dikarbonsäuren, etwa 20 bis 40 Ma.-% Fettsäuren und 15 bis 50 Ma.-% eines mono- und/oder difunktionellen karboxylreaktiven Reaktionsproduktes des Dicyclopentadiens mit α,β -ethylenisch ungesättigter Dikarbonsäure bzw. deren Anhydrid einkondensiert. Dabei wird das mono- und/oder difunktionelle karboxylreaktive Umsetzungsprodukt des Dicyclopentadiens mit α,β -ethylenisch ungesättigter Dikarbonsäure vorwiegend in situ während der Alkydharzsynthese gebildet, indem Dicyclopentadien und α,β -ethylenisch ungesättigte Dikarbonsäure, vorzugsweise Maleinsäure bzw. deren Anhydrid, in Molverhältnissen von 0,45:1 bis 0,8:1 zum Einsatz kommen. Dicyclopentadien kann hierzu rein, in Form seiner Alkylderivate oder als technische Fraktion mit einem Mindestgehalt von 80 Ma.-% Dicyclopentadien einschließlich seiner Alkylderivate oder Codimeren des Cyclopentadiens mit weiteren Dienen Verwendung finden. Die Säurezahlen der Alkydharze liegen im Bereich von 15 bis 25 mg KOH/g. Die 75%igen Lösungen weisen Viskositäten von 1 000 bis 5 000 mPa·s, vorzugsweise 1 500 bis 3 500 mPa·s, auf. Als Lösungsmittel werden im wesentlichen Gemische von aromatischen Kohlenwasserstoffen, Estern oder Ketonen mit n-Butanol eingesetzt, wobei der Butanolanteil bis zu 30 Ma.-% beträgt.

Die erfindungsgemäßen Anstrichstoffe werden nach bekannten Verfahren hergestellt. Sie können als Grundierungen, Vorlacke und Decklacke formuliert und nach den üblichen Applikationsverfahren verarbeitet werden. Als Einbrennbedingungen werden je nach Formulierung Temperaturen ab etwa 273 K, vorzugsweise im Bereich von 303 bis 423 K, angewendet.

Ausführungsbeispiele

Die Zusammensetzung der für die Beispiele verwendeten erfindungsgemäßen Alkydharze und der Alkydharze für die Vergleichsbeispiele ist aus Tabelle 1 zu entnehmen. Tabelle 2 enthält die Kennzahlen der Alkydharze aus Tabelle 1. Tabelle 3 zeigt die Merkmale der Anstrichstoffe und die Prüfwerte der daraus hergestellten Überzüge.

Alle Anstrichstoffe der nachfolgenden Beispiele, einschließlich der Vergleichsbeispiele, wurden durch Pigmentieren des Alkydharzes und nachfolgendes Mischen mit dem Melaminformaldehydharz hergestellt. Dazu wurde für Beispiel 6 ein vollständig mit Methanol verethertes Hexamethylol-Melaminharz, für alle übrigen Beispiele ein butanolverethertes Melaminharz mittlerer Reaktivität verwendet. Zur Pigmentierung wurden 40 Masse-Teile Pigment TiO₂-R auf 100 Masse-Teile ungelöstes Bindemittelgemisch eingesetzt.

Zur Verarbeitung wurden die Anstrichstoffe mit einem Lösungsmittelgemisch aus 8 Masse-Teilen Xylen und 2 Masse-Teilen n-Butanol auf eine Auslaufdauer von 30 ± 1 s eingestellt. Die Applikation erfolgte so, daß nach dem Einbrennen während 30 Minuten bei 433 K (für Beispiel 6) bzw. während 20 Minuten bei 403 K (für alle übrigen Beispiele) eine Trockenschichtdicke von 35 bis 40 Mikrometer erreicht wurde.

Tabelle 1

(Angaben in Masse-Teilen)

	Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Alkydharzes nach Beispiel						Vergleichsalkydharz Beispiel		
	1	2	3	4	5	6	1 [1]	2 [2]	3 [3]
Trimethylolpropan	16,0	21,4	26,2	25,4	16,0	21,4	—	18,5	26,7
Glycerol	—	—	—	—	—	—	24,8	—	—
Ethylenglykol	—	—	—	—	—	—	—	10,4	—
1,3-Butandiol	19,3	7,2	7,0	—	19,3	7,2	—	—	—
1,6-Hexandiol	—	—	—	—	—	—	—	—	15,8
Phthalsäureanhydrid	—	17,0	17,3	—	—	17,0	34,7	12,7	37,0
Isophthalsäure	—	—	—	—	—	—	—	19,2	—
karboxylreaktives Um- setzungsprodukt aus Dicyclopentadien und ungesättigter Dikarbonsäure	42,1	25,0	17,9	47,2	42,1	25,0	—	—	—
Funktionalität des karboxylreaktiven Um- setzungsproduktes	di-	mono-	di-	mono- u. di-	di-	mono-	—	—	—
o.-tert. Butyl- benzoesäure	—	—	—	—	—	—	—	—	5,9
Fettsäure	22,4 (4)	29,4 (4)	31,6 (4)	27,4 (4)	22,6 (4)	29,4 (4)	40,5 (5)	28,0 (4)	14,6 (6)
n-Butanol	—	—	—	—	—	—	—	11,2	—

[1] Rizinenalkyd

[2] gemäß Beispiel 1 US-PS 4 175 063

[3] gemäß Beispiel 2 DE-OS 2 907 477

[4] Tallölfettsäure

[5] Rizinenfettsäure

[6] Kokosölfettsäure

Tabelle 2

	Kennzahlen des erfindungsgemäßen Alkydharzes nach Beispiel						Vergleichsalkydharz Beispiel		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
Säurezahl (mg KOH/g)	21,2	24,0	22,9	21,7	20,5	23,2	21,8	2,7	26,1
Festkörper (%)	80,7	74,6	74,5	75,8	79,8	75,2	59,7	85,3	79,3
Viskosität (mPa·s)	3 220	2 280	1 870	3 480	2 670	1 950	4 230	3 060	3 490
Lösungs- mittel/-gemisch	A:B	A:B	A:B	A:B	C	C	A	C	C

A = Xylen

B = Butanol

C = Butylacetat

Tabelle 3

	Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Anstrichstoffe und deren Prüfwerte nach Beispiel						Vergleichsanstrichstoffe Beispiel		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
Masseverhältnis Alkyd- zu Melaminharz, be- zogen auf ungelöstes Harz	I	I	I	I	II	III	I	I	I
Festkörpergehalt bei Verarbeitungs- viskosität (%)	63	64	64	63	61	73	52	70	62
Erichsentiefung nach TGL 14302/03 (mm)	8,3	7,4	7,5	8,1	7,2	8,5	6,5	8,2	2,8
Gitterschnittkennwert nach TGL 14302/05	1	1	1	1	1	1	1	1	3
Dornbiegeprobe nach TGL 14302/02 (mm)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Pendelhärte nach TGL 29771 (s)	95	115	115	112	128	124	122	45	120
Glanz nach TGL 107-06104.1 (%)	102	100	100	105	106	104	100	90	105
I = 75:25	II = 67:33			III = 85:15					