



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 257 442 A1

4(51) C 09 D 3/66
C 08 L 67/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 09 D / 260 503 7

(22) 02.03.84

(44) 15.06.88

(71) VEB Lackharz Zwickau, Flurstraße, Zwickau, 9502, DD

(72) Groß, Marika, Dipl.-Chem.; Lohs, Werner, Dipl.-Chem.; Hellwig, Jürgen, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Förster, Joachim, Dipl.-Chem.; Krieg, Susanne, Dipl.-Chem.; Knibbiche, Norbert, Dipl.-Chem., DD

(54) Lösungsmittelarme, luft- und forcierttrocknende Alkydharzanstrichstoffe

(57) Lösungsmittelarme, luft- und forcierttrocknende Alkydharzanstrichstoffe auf der Grundlage spezieller neuartiger lufttrocknender Alkydharze, die karboxylfunktionalisierte, oligomere Dicyclopentadien-Copolymere als Polykarbonsäure einkondensiert enthalten. Die Anwendung erfolgt vorwiegend als Grundierungen, Vor-, Deck- und Klarlacke im industriellen Bereich oder als Konsumgut.

Erfindungsanspruch:

Lösungsmittelarme, luft- und forcierttrocknende Alkydharzanstrichstoffe auf der Basis von speziellen Alkydharzen sowie Lösungsmitteln, Trockenstoffen, Stabilisatoren und gegebenenfalls weiteren Komponenten, wie Pigmenten, Extendern, Farbstoffen und üblichen Lackhilfsmitteln, **dadurch gekennzeichnet**, daß das spezielle Alkydharz 10 bis 50 Ma.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Ma.-%, eines karboxylfunktionalisierten, oligomeren Dicyclopentadien-Copolymeren als Polykarbonsäure enthält.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft lösungsmittelarme, luft- und forcierttrocknende Alkydharzanstrichstoffe, die bei Verarbeitungviskosität einen hohen Festkörpergehalt besitzen und im Bereich der Industrielackierung und als Konsumgut zur Anwendung kommen können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Lufttrocknende Anstrichstoffe auf Basis von Alkydharzen, die bei Raumtemperatur durch Oxydation an der Luft aushärten, sind bekannt.

Bei der Anwendung dieser Anstrichstoffe muß ein beträchtlicher Anteil an Lösungsmitteln eingesetzt werden, um die Verarbeitbarkeit zu gewährleisten (siehe Vergleichsbeispiel 1 in Tabelle 4). Nach dem Lackauftrag verdunstet das Lösungsmittel und belastet somit die Atmosphäre. Eine Reduzierung des Lösungsmittelanteils in den Alkydharzanstrichstoffen würde nicht nur zu einer verminderten Umweltbelastung führen, sondern es treten neben einer Verbesserung des Arbeits- und Gesundheitsschutzes der mit der Lackierung beschäftigten Personen auch ökonomische Vorteile durch Kosteneinsparung bei wertvollen chemischen Rohstoffen auf.

Mit den üblichen Alkydharzrohstoffen zu niedrigviskosen festkörperreichen Harzen und Anstrichstoffen zu gelangen, ist ebenfalls bekannt, jedoch erreichen diese die Eigenschaften konventioneller Anstrichstoffe nicht (siehe Vergleichsbeispiel 2 in Tabelle 4). Aus der DE-OS 2618629 ist bekannt, daß modifizierte lufttrocknende Alkydharze mit verbesserten Trocknungs- und Härteeigenschaften durch Umsetzung von Polykarbonsäure, mehrwertigen Alkoholen und Monokarbonsäuren mit mindestens 7 C-Atomen mit einem Copolymerisat aus Dicyclopentadien oder von dessen Alkylderivaten und olefinisch ungesättigten Karbonsäuren oder deren Derivaten oder mit olefinisch ungesättigten Alkoholen als Säure- oder Alkoholkomponente hergestellt werden können. Die dabei verwendeten Copolymerisate besitzen niedrige Säurezahlen bis maximal 200 mg KOH/g und werden zusammen mit oder teilweise anstelle von anderen Mono- und Polykarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen in das Alkydharz einkondensiert. Die Anstrichstoffe, die aus diesen Bindemitteln hergestellt werden, besitzen den Nachteil, daß sie im Vergleich zu unmodifizierten Alkydharzen noch größere Lösungsmittelmengen benötigen, besonders wenn aliphatische Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel eingesetzt werden (siehe Vergleichsbeispiel 3 in Tabelle 4).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, den Lösungsmittelbedarf zur Einstellung der Verarbeitungviskosität von luft- und forcierttrocknenden Alkydharzanstrichstoffen deutlich zu reduzieren, ohne daß die lacktechnischen Eigenschaften der resultierenden Filme beeinträchtigt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, luft- und forcierttrocknende Alkydharzanstrichstoffe, die bei erhöhtem Verarbeitungsfestkörper gleichzeitig gute Anwendungseigenschaften, insbesondere gutes Trocknungs- und Härungsverhalten, besitzen, auf der Grundlage spezieller neuartiger Alkydharze zu entwickeln.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß diese Aufgabe gelöst werden kann, indem als Bindemittel ein Alkydharz zum Einsatz gelangt, das 10 bis 50 Ma.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Ma.-%, eines karboxylfunktionalisierten, oligomeren Dicyclopentadien-Copolymeren als Polykarbonsäure einkondensiert enthält.

Anstrichstoffe auf der Basis dieser Alkydharze benötigen wesentlich weniger Lösungsmittel zur Einstellung der Verarbeitungviskosität, wobei die Eigenschaften, insbesondere das Trocknungs- und Härteverhalten, gute bis sehr gute Werte aufweisen.

Die neuartigen Alkydharze werden nach bekannten Verfahren synthetisiert. Sie enthalten neben den üblichen Rohstoffen, wie Ölen oder deren Fettsäuren, Polyalkoholen und gegebenenfalls weiteren Monokarbonsäuren, stets karboxylfunktionalisierte, oligomere Dicyclopentadien-Copolymere als Polykarbonsäuren. Darüber hinaus können in untergeordneten Mengen weitere bekannte Polykarbonsäuren mitverwendet werden.

Die zur Herstellung der Alkydharze verwendeten Copolymerisate werden durch an sich bekannte thermische Polymerisation bei Temperaturen $> 423\text{ K}$ aus Dicyclopentadien und dessen Alkylderivaten oder technischen Dicyclopentadien-Fractionen mit einem Mindestgehalt von 80 Ma.-% Dicyclopentadien einschließlich seiner Alkylderivate oder Codimeren des Cyclopentadiens mit weiteren Dienen und α,β -ethylenisch ungesättigten Dikarbonsäuren oder deren Anhydriden oder Gemischen dieser mit olefinisch ungesättigten Monokarbonsäuren hergestellt. Besonders geeignet sind Maleinsäure, Fumarsäure, Acryl- und

Methacrylsäure. Die Molmassen dieser Copolymerisate liegen im allgemeinen unter 1000 g/mol, ihre Säurezahl liegt im Bereich von > 200 bis 350 mg KOH/g. Ihre Funktionalität liegt im Bereich von etwa 2 bis 5, vorzugsweise 2,5 bis 4. Diese Alkydharze weisen einen Fettsäuregehalt von etwa 40 bis 75, vorzugsweise 50 bis 70 Ma.-% auf, ihre Säurezahl liegt unter 20, vorzugsweise unter 15 mg KOH/g. Bei einem Festkörpergehalt von mindestens 80 Ma.-% besitzen sie eine Viskosität von maximal 6000 mPa · s.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Anstrichstoffe können diese Alkydharze allein oder auch Gemische aus ihnen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Anstrichstoffe werden nach bekannten Verfahren hergestellt und enthalten neben Trockenstoffen, Stabilisatoren und Lösungsmitteln gegebenenfalls außerdem Pigmente, Extender, Farbstoffe, Verlaufsmittel u. a. Sie können als Grundierungen, Vorlacke, Decklacke und Klarlacke nach den üblichen Applikationsverfahren verarbeitet werden. Die Anstrichstoffe können bei Raumtemperatur oder forciert bei Temperaturen bis 353 K getrocknet werden.

Ausführungsbeispiele

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen und der Vergleichsanstrichstoffe wurden Alkydharze verwendet, deren Zusammensetzung in Tabelle 1 wiedergegeben ist.

Tabelle 2 enthält die Kennwerte der nach Tabelle 1 erhaltenen Alkydharze.

Die Charakteristik der verwendeten karboxylfunktionalisierten, oligomeren Dicyclopentadien-Copolymeren für die Herstellung der Alkydharze der erfindungsgemäßen Anstrichstoffe zeigt Tabelle 3.

Aus den Alkydharzen 1 bis 3 und aus den Vergleichsalkydharzen 4 bis 6 in Tabellen 1 und 2 wurden weiß pigmentierte Anstrichstoffe hergestellt und anwendungstechnisch überprüft. Die Zusammensetzung der Anstrichstoffe war in allen Fällen folgende: 100 Masse-Teile Alkydharz, als Festharz berechnet, 84 Masse-Teile Titandioxyd (R), 7,85 Masse-Teile Trockenstoffgemisch aus Co-, Pb- und Ca-octoaten und 2 Masse-Teile Hautverhütungsmittel (50%ig).

Zur Applikation wurden die Anstrichstoffe mit Testbenzin auf eine Verarbeitungsviskosität von 80 ± 2 s Auslaufdauer (4 mm nach TGL 14301 Blatt 1) eingestellt und durch Streichen auf das entsprechende Trägermaterial (Glas und Stahlblech) so aufgetragen, daß nach der Trocknung eine Schichtstärke von 35 Mikrometer erreicht wurde.

Die anwendungstechnischen Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Rohstoff	Zusammensetzung in Ma.-%					
	Alkydharz gemäß Erfindung		3	Vergleichsalkydharz		6(3)
	1	2		4(1)	5(2)	
Pentaerythritol	10,0	3,4	—	14,2	10,8	—
Glycerol	—	3,0	—	—	—	20,0
Trimethylolpropan	—	—	7,9	—	—	—
1,3-Butandiol	—	—	5,6	—	—	—
Phthalsäureanhydrid	8,1	—	—	24,3	15,6	26,6
Maleinsäureanhydrid	—	—	—	1,0	—	1,3
Tallölfettsäure	—	—	—	—	—	38,6
Leinöl	32,5	67,0	—	—	73,6	—
Sojaöl	32,0	—	46,8	60,5	—	—
Dicyclopentadien-Copolymerisate	17,4	26,6	39,7	—	—	13,4

(1) langöliges handelsübliches Sojaalkyd

(2) fettes Leinölalkyd für lösungsmittelarme Anstrichstoffe

(3) gemäß Beispiel 1 DE-OS 2618629

Tabelle 2

Kennwert	Alkydharz gemäß Erfindung			Vergleichsalkydharz		
	1	2	3	4	5	6
Säurezahl						
mg KOH/g	5,9	7,0	12,5	8,3	4,0	11,8
Festkörper						
%	85,3	94,2	79,8	60,3	89,5	60,1
Viskosität						
mPa · s	4 050	5 050	5 630	1 200	826	6 820
Lösungsmittel	Testbenzin/ Butanol 9:1	Xylen	Testbenzin/ Butanol 9:1	Testbenzin/ Butanol 9:1	Testbenzin/ Butanol 9:1	Testben- zin/Buta- nol 9:1

Tabelle 3

Charakteristik	Alkydharz gemäß Erfindung		
	1	2	3
Funktionalität	3,0	3,9	3,1
Molmasse g/mol	475	744	600
Säurezahl mg KOH/g	351	294	287
Säurekomponente	Fumarsäure	Maleinsäure	Fumarsäure

Tabelle 4

Prüfwerte	Anstrichstoff gemäß Erfindung			Vergleichsanstrichstoff		
	1	2	3	1	2	3
Festkörpergehalt bei						
Verarbeitungsviskosität (%)	82,0	86,3	76,5	60,0	83,0	56,4
Trocknung nach						
TGL 14301.3 (h)						
Trockengrad 1	2	2,75	1,5	2	5	1,5
Trockengrad 4	16	12	10	16	40	9
Pendelhärte nach						
TGL 29771 (s)						
8 Tage nach Trockengrad 4	30,8	39,2	65,0	30,2	21,0	70,0
Glanz nach						
TGL 107-06 104.1						
(%)	106	102	115	100	102	115
Erichsentiefung nach						
TGL 14302/03						
(mm)	9,7	10,0	9,2	9,5	10,4	9,0
Gitterschnitt-Kennwert nach						
TGL 14302/05	1	1	1	1	1	1