



(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2210/94

(51) Int.Cl.⁶ : **C09D 133/00**
C08F 2/30

(22) Anmeldetag: 29.11.1994

(42) Beginn der Patentdauer: 15.10.1996

(45) Ausgabetag: 25. 6.1997

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

KRIESSMANN INGO DR.
GRAZ, STEIERMARK (AT).
AWAD RAMI-RAIMUND DR.
GRAZ, STEIERMARK (AT).
GSÖLL HANNELORE
GRAZ, STEIERMARK (AT).
GOSSAK KURT
GRAZ, STEIERMARK (AT).
HIRSCHMANN BERNHARD
GLEISDORF, STEIERMARK (AT).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WÄSSRIGEN, SELBSTVERNETZENDEN COPOLYMERISATDISPERSIONEN UND IHRE VERWENDUNG ALS BINDEMITTEL FÜR LAGERSTABILE EINKOMPONENTENLACKE

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen, selbstvernetzenden Copolymerisatdispersionen, welche in ihrer Monomerenzusammensetzung als wesentliche Bestandteile Acetoacetylgruppen aufweisende (Meth)acrylatmonomere und α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren enthalten, wobei die Acetoacetylgruppen und Carboxylgruppen in definierten Anteilen vorliegen. Mittels einer spezifischen zweistufigen, radikalischen Emulsionspolymerisation erhaltene Acrylatcopolymerisate werden mit Polyaminen, die schließlich als Vernetzungskomponente wirken, neutralisiert.

Mit derartigen Bindemitteln lassen sich lagerstabile Einkomponentenlacke formulieren, welche bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur vernetzen.

Die Erfindung betrifft ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von wäßrigen, selbstvernetzenden Copolymerisatdispersionen auf der Basis von Acetoacetyl- und Carboxylgruppen aufweisenden Acrylatcopolymerisaten, welche mit als Vernetzungskomponente wirkenden Polyaminen neutralisiert sind, und ihre Verwendung als Bindemittel für lagerstabile Einkomponentenlacke, welche bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur vernetzen.

Aus der AT-PS 396 934 ist ein einstufiges Verfahren zur Herstellung derartiger Copolymerisatdispersionen bekannt. Die Produkte weisen jedoch einen Nachteil auf. Einerseits ist zur Erzielung einer ausreichenden Vernetzungsdichte der Lackfilme ein hoher Anteil an Acetoacetylgruppen erforderlich, andererseits bewirkt dieser hohe Anteil an entsprechenden Monomeren während der Copolymerisation die Bildung von Stippen und Koagulaten, die nur unter großem zeitlichen und apparativen Aufwand wieder entfernt werden können.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß auch Filme wäßriger Copolymerisatdispersionen mit geringen Anteilen an Acetoacetylgruppen eine hohe Vernetzungsdichte aufweisen, wenn die Emulsionscopolymerisation nach einem zweistufigen Verfahren erfolgt, wobei jeweils Acetoacetyl- oder Carboxylgruppen aufweisende Monomere nur in der ersten Stufe eingesetzt werden.

Die Erfindung betrifft demgemäß ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen, selbstvernetzenden Copolymerisatdispersionen, die

(Aa) 3 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 15 Gew.-%, Acetoacetylgruppen aufweisende (Meth)acrylatmonomere,

(Ab) 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 16 Gew.-%, α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, vorzugsweise (Meth)acrylsäure,

(Ac) 11 bis 96 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-%, (Meth)acrylsäurealkylester sowie gegebenenfalls Diester der Malein- oder Fumarsäure und

(Ad) 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 25 Gew.-%, andere radikalisch polymerisierbare Monomere, wie Vinylaromaten, Vinylester, Hydroxyalkyl(meth)acrylate und (Meth)acrylamid

als Monomeren-Zusammensetzung aufweisen, wobei die Summe der Prozentzahlen der Komponenten (Aa) bis (Ad) 100 ergeben muß, und die mit als Vernetzungskomponente wirkenden Polyaminen neutralisiert sind, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

A) eine zweistufige, radikalische Emulsionpolymerisation durchführt, mit der Maßgabe, daß in der ersten Stufe 60 bis 90 Gew.-% eines Gemisches aus den Monomeren (Aa) bis (Ad) und in der zweiten Stufe 10 bis 40 Gew.-% eines Gemisches aus den Monomeren (Ac) und (Ad) copolymerisiert werden, wobei die Summe der Prozentzahlen wiederum 100 ergeben muß und die Bedingung gilt, daß die Acrylatcopolymerisate (A) Acetoacetylgruppen in einer Menge von 0,2 bis 1,7 Mol/kg, vorzugsweise von 0,4 bis 0,8 Mol/kg, und Carboxylgruppen in einer Menge von 0,15 bis 1,6 Mol/kg, vorzugsweise von 0,4 bis 0,75 Mol/kg, aufweisen, und daß die Carboxylgruppen in einer Menge von 50 bis 95 Mol-%, vorzugsweise von 80 bis 90 Mol-%, bezogen auf die Acetoacetylgruppen, vorliegen,

und anschließend

B) die Carboxylgruppen der Copolymerisatdispersionen (A) mit Polyaminen, die mindestens zwei primäre Aminogruppen im Molekül aufweisen, in einem Anteil von 50 bis 100 Mol-%, vorzugsweise von 90 bis 100 Mol-%, bezogen auf die gesamten primären Aminogruppen, unter Salzbildung umsetzt.

Die Erfindung betrifft weiters die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Copolymerisatdispersionen als Bindemittel für lagerstabile Einkomponentenlacke, die bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur vernetzen.

Mit diesen Copolymerisatdispersionen lassen sich Lacke formulieren, die frei von toxikologisch bedenklichen, flüchtigen Anteilen sind und blockfeste, lösemittelbeständige Lackfilme ergeben. Die primären Polyamine dienen als Neutralisationsmittel zur Stabilisierung der wäßrigen Copolymerisatdispersionen und schließlich als Vernetzungskomponente während der Filmbildung.

Die Copolymerisatdispersionen werden erfindungsgemäß nach dem Verfahren einer zweistufigen radikalischen Emulsionscopolymerisation in bekannter Weise hergestellt. Dabei werden die im Hauptanspruch definierten Monomerenkomponenten Aa) bis Ad) in den angegebenen Mengenverhältnissen eingesetzt.

Als Monomerenkomponente (Aa) werden Acetoacetylgruppen aufweisende (Meth)acrylatmonomere, wie N-Diaceton(meth)acrylamid, oder (Meth)acrylsäureacetoacetoxyalkylester, vorzugsweise der Ethylester, verwendet.

Als Monomerenkomponente (Ad) seien beispielsweise für Vinylaromaten Styrol und p-Methylstyrol und für Vinylester Vinylacetat genannt.

Es gilt die Bedingung, daß die Acrylatcopolymerisate (A) Acetoacetylgruppen in einer Menge von 0,2 bis 1,7 Mol/kg, vorzugsweise von 0,4 bis 0,8 Mol/kg, und Carboxylgruppen in einer Menge von 0,15 bis 1,6 Mol/kg, vorzugsweise von 0,4 bis 0,75 Mol/kg, enthalten, und daß die Carboxylgruppen in einer Menge von

50 bis 95 Mol-%, vorzugsweise von 80 bis 90 Mol-%, bezogen auf die Acetoacetylgruppen, vorliegen.

Anschließend werden die Carboxylgruppen der Copolymerisatdispersionen (A) mit Polyaminen, die mindestens zwei primäre Aminogruppen im Molekül aufweisen, in einem Anteil von 50 bis 100 Mol-%, vorzugsweise von 90 bis 100 Mol-%, bezogen auf die gesamten primären Aminogruppen, unter Salzbildung umgesetzt.

Beispiele für Polyamine sind Alkylendiamine, wie Ethylendiamin und dessen Homologe und Isomere, weiters diprimäre Polyalkylenpolyamine, wie Diethylentriamin, und andere Polyamine, wie Trimethylolpropanhexaethoxytriamin oder diprimäre Polyethoxydiamine.

Die erfindungsgemäß hergestellten Copolymerisatdispersionen haben eine ausgezeichnete Lagerstabilität und ergeben Filme mit guten Beständigkeitseigenschaften. Sie können als Bindemittel für Industrielacke und Grundierungen eingesetzt werden. Weiters lassen sich mit ihnen Klarlacke formulieren, die zur Beschichtung von Holz, Kunststoff, Leder oder Papier verwendet werden, wobei bevorzugt ein pH-Wert unter 8 eingestellt wird, um die Verfärbung von Substraten, insbesondere von Holz, auszuschließen.

Die Vernetzung der Copolymerisatdispersionen erfolgt durch Umsetzung der primären Aminogruppen der Polyamine mit den Ketogruppen der Acetoacetylgruppen der Copolymerisatdispersionen (A) bereits bei Raumtemperatur nach dem Abdunsten eines wesentlichen Anteils des Wassers.

Die Formulierung von wasserverdünnbaren Lacken unter Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Bindemittel, gegebenenfalls in Kombination mit anderen Bindemitteln, und deren Applikation sind dem Fachmann ebenfalls bekannt und in der einschlägigen Literatur ausführlich beschrieben.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie in ihrem Umfang zu beschränken. Alle Angaben in Teilen oder Prozenten beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf Gewichtseinheiten.

Beispiele 1 bis 5 und Vergleichsbeispiel V1

25 Beispiel 1

In einem für die Emulsionscopolymerisation geeigneten Reaktor mit Rückfluskkühler, Thermometer und zwei Zulaufgefäßen wird eine Mischung aus 360 Tlen demineralisiertem Wasser, 24 Tlen Triton X 200 (Natriumalkylarylpolyethersulfonat, Hersteller: Rohm & Haas, USA) und 5,4 Tlen Triton X 165 (Octylphenolethoxylyat, Hersteller: Rohm & Haas, USA) unter Rühren homogenisiert.

Das Zulaufgefäß I wird mit einer homogenen Emulsion, bestehend aus 1150 Tlen demineralisiertem Wasser, 24 Tlen Triton X 200, 10 Tlen Triton X 165, 3,2 Tlen Ammoniumperoxodisulfat, 165 Tlen Butylmethacrylat, 280 Tlen Butylacrylat, 275 Tlen Styrol, 140 Tlen Acetoacetoxyethylmethacrylat und 40 Tlen Methacrylsäure beschickt. 5 % dieser Voremulsion werden in den Reaktor abgelassen. Der Reaktorinhalt wird unter Rühren auf 85 °C erwärmt und 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Sodann wird der verbleibende Inhalt des Zulaufgefäßes I während 120 min bei 85 °C gleichmäßig in den Reaktor dosiert.

Anschließend wird aus dem Zulaufgefäß II eine homogene Emulsion aus 100 Tlen demineralisiertem Wasser, 3,1 Tlen Triton X 200, 2,4 Tlen Triton X 165, 30 Tlen Butylacrylat, 70 Tlen Styrol und 0,8 Tlen Ammoniumperoxodisulfat während 30 min bei 85 °C zudosiert. Nach Zulaufende wird der Reaktorinhalt auf 88 °C erwärmt und 120 min bei dieser Temperatur gehalten. Schließlich wird auf 25 °C gekühlt und während einer Stunde werden 115 Tle einer 20%igen wäßrigen Diethylentriaminlösung unter Rühren zugegeben. Man erhält eine 38,8%ige opaleszierende Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße von 90 Nanometern. Der pH-Wert beträgt 7,9.

Die Beispiele 2 bis 5 werden analog zu Beispiel 1 hergestellt. Die Zusammensetzungen der Reaktorvorlagen und der Zuläufe, sowie geänderte Polymerisationsparameter sind der Tabelle 1 zu entnehmen, in der folgende Abkürzungen verwendet werden:

AAEMA	Acetoacetoxyethylmethacrylat
APS	Ammoniumperoxodisulfat
AS	Acrylsäure
50 BA	Butylacrylat
BMA	Butylmethacrylat
BV	Hostapal BV conc. (Hoechst AG, DE)
DAMA	Diacetonmethacrylamid
DBF	Dibutylfumarat
55 DETA	Diethylentriamin
DW	Demineralisiertes Wasser
EHA	2-Ethylhexylacrylat
HDA	Hexamethylendiamin 1,6

AT 402 504 B

	MS	Methacrylsäure
	pMST	p-Methylstyrol
	ST	Styrol
	X 165	Triton X 165 (Rohm & Haas, USA)
5	X 200	Triton X 200 (Rohm & Haas, USA)
	X 305	Triton X 305 (Rohm & Haas, USA) (Alkylarylpolyetheralkohol)

Vergleichsbeispiel V1

10

Einstufige Copolymerisatdispersion mit hoher Acetoacetoxy-Funktionalität (entspricht dem Beispiel 7 der AT 396 934 B1)

15

In einem für die Emulsionspolymerisation geeigneten Reaktor werden 40 Tle DW sowie 27 Tle einer Flotte, welche 80 Tle DW, 100 Tle einer Mischung aus 45 Tlen AAEMA, 10,9 Tlen AS, 28,1 Tlen BA und 16 Tlen BMA, 0,5 Tlen Triton X 305, 1 Tl Dodecylsulfonat, 0,2 Tlen tert.-Dodecylmercaptan und 1 Tl APS enthält, auf 85 °C erwärmt. Die verbleibenden 155,7 Tle der Flotte werden aus einem mit einem Rührer versehenen Zugabegeräß innerhalb von 2 Stunden gleichmäßig zugegeben. Der theoretische Feststoffgehalt von 45 % ist nach einer Nachreaktionszeit von 2 Stunden erreicht. Der Ansatz wird auf 25 °C gekühlt und mit 31,2 Tlen einer 20%igen wäßrigen Lösung von DETA neutralisiert. Die einstufig hergestellte Copolymerisatdispersion enthält Anteile von Stippen und Koagulaten, welche durch Filtration entfernt werden müssen.

20

Die Kennzahlen für die gemäß den Beispielen 1 bis 5 und dem Vergleichsbeispiel V1 hergestellten Copolymerisatdispersionen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

25

Lacktechnische Ausprüfung der gemäß den Beispielen 1 bis 5 und gemäß dem Vergleichsbeispiel V1 hergestellten Copolymerisatdispersionen in Klarlacken

30

Aus 100 Tlen Bindemittel (als Feststoff), 0,8 Tlen eines handelsüblichen Entschäumungsmittels, 0,2 Tlen eines handelsüblichen Verlaufsmittels, gegebenenfalls einem Rheologieadditiv (z.B. PUR-Verdicker) und deionisiertem Wasser wurden Klarlacke hergestellt und diese folgenden lacktechnischen Prüfungen unterworfen, deren Ergebnisse in Tabelle 3 zusammengefaßt sind:

35

40

45

50

55

Tabelle 1

	1	2	3	4	5
Beispiel					
Reaktorvorlage	DW 360 24 5,4	DW 420 25 7	DW 325 25 7	DW 325 10 7	DW 280 10 7
Zulauf I	DW 1150 24 10 3,2 165 280 275 140 40	DW 1210 25 5,6 5 195 200 320 85	DW 1100 25 5,6 5 185 420 100 70 25	DW 1000 10 5,6 5 250 285 120 45	DW 1100 8 5 5 150 205 180 65
8 Zulauf I in	5	7,5	7,5	10	10
Reaktorvorlage					
Zulaufzeit I (min)	120	100	100	90	90
Zulauf II	DW 100 3,1 2,4 0,8 30 70	DW 200 6 1,4 0,8 150 50	DW 200 6 1,4 0,8 150 50	DW 250 5 2 1 100 150 50	DW 300 7 3 1,2 200 100 100
Zulaufzeit II (min)	30	45	45	60	60
Neutralisationsmittel*	23	43	17,5	29	34
	DETA	HDA	DETA	HDA	DETA

* eingesetzt als 20%ige wäßrige Lösung

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Tabelle 2

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Beispiel	1	2	3	4	5	V1
Kennzahlen						
Feststoffgehalt [%]	38,8	35,8	39	38,6	37,1	41,2
pH-Wert	7,9	7,8	8	7,9	7,6	8,2
mittlere Teilchengröße [nm]	90	95	95	105	100	180
Mol/kg AA ⁽¹⁾	0,65	1,5	0,38	0,56	0,84	2,1
Mol/kg C ⁽²⁾	0,47	1,18	0,35	0,52	0,76	1,51
Mol% C ⁽³⁾	72	79	92	93	90	87
Mol% A ⁽⁴⁾	95	94	97	96	87	80

- (1) Acetoacetylgruppen
- (2) Carboxylgruppen
- (3) Mol% Carboxylgruppen bezogen auf AA
- (4) Mol% prim. Aminogruppen bezogen auf C

Klebfreiheit: Drying Recorder, Glasstreifen, 150 µm Naßfilm-Schichtstärke, bei 20°C (Angabe in Minuten)
Schleifbarkeit: furniertes Holz, 150 µm Naßfilm-Schichtstärke, geprüft wird das Untersetzen von Schleifpapier (Körnung 320) nach 10 Hieben nach einer Trocknungszeit von 60 Minuten bei Raumtemperatur (0 = kein Untersetzen; MIN = Minimales Untersetzen).
Pendelhärte nach KÖNIG (DIN 53157): Glasplatten, 120 µm Naßfilm-Schichtstärke, Trocknungszeit von 24 Stunden bei 20°C.

Beständigkeiten gegen Aceton, Ethanol und Wasser: Glasplatten, 120 µm Naßfilm-Schichtstärke, Trocknungszeit von 24 Stunden bei 20 °C. Ein mit dem Lösemittel getränkter Wattebausch wird auf den Lackfilm aufgelegt und mit einem Becherglas abgedeckt. Die Zeit bis zur Erweichung des Films wird gemessen.

5

Tabelle 3

10

15

Klarlack aus Beispiel	1	2	3	4	5	V1
Klebfreiheit in Minuten	20	15	20	15	20	15
Schleifbarkeit	0	0	MIN	0	0	MIN
Pendelhärte 120 µm in Sekunden	65	80	90	65	60	45
Acetonbeständigkeit in sec	>60	>60	>60	>60	>60	>60
Ethanolbeständigkeit in Std.	>2	>2	>2	>2	>2	<0,25
Wasserbeständigkeit in Std.	>24	>24	>24	>24	>24	<1

20 **Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen, selbstvernetzenden Copolymerisatdispersionen, die
- (Aa) 3 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 15 Gew.-%, Acetoacetylgruppen aufweisende (Meth)acrylatmonomere,
 - 25 (Ab) 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 16 Gew.-%, α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, vorzugsweise (Meth)acrylsäure,
 - (Ac) 11 bis 96 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-%, (Meth)acrylsäurealkylester sowie gegebenenfalls Diester der Malein- oder Fumarsäure und
 - 30 (Ad) 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 25 Gew.-%, andere radikalisch polymerisierbare Monomere, wie Vinylaromaten, Vinylester, Hydroxyalkyl(meth)acrylate und (Meth)acrylamid

als Monomeren-Zusammensetzung aufweisen, wobei die Summe der Prozentzahlen der Komponenten (Aa) bis (Ad) 100 ergeben muß, und die mit als Vernetzungskomponente wirkenden Polyaminen neutralisiert sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß man

35 A) eine zweistufige, radikalische Emulsionpolymerisation durchführt, mit der Maßgabe, daß in der ersten Stufe 60 bis 90 Gew.-% eines Gemisches aus den Monomeren (Aa) bis (Ad) und in der zweiten Stufe 10 bis 40 Gew.-% eines Gemisches aus den Monomeren (Ac) und (Ad) copolymerisiert werden, wobei die Summe der Prozentzahlen wiederum 100 ergeben muß, und die Bedingung gilt, daß die Acrylatcopolymerisate (A) Acetoacetylgruppen in einer Menge von 0,2 bis 1,7 Mol/kg, vorzugsweise von 0,4 bis 0,8 Mol/kg, und Carboxylgruppen in einer Menge von 0,15 bis 1,6 Mol/kg, vorzugsweise von 0,4 bis 0,75 Mol/kg, aufweisen, und daß die Carboxylgruppen in einer Menge von 50 bis 95 Mol-%, vorzugsweise von 80 bis 90 Mol-%, bezogen auf die Acetoacetylgruppen, vorliegen,

und anschließend

45 B) die Carboxylgruppen der Copolymerisatdispersionen (A) mit Polyaminen, die mindestens zwei primäre Aminogruppen im Molekül aufweisen, in einem Anteil von 50 bis 100 Mol-%, vorzugsweise von 90 bis 100 Mol-%, bezogen auf die gesamten primären Aminogruppen, unter Salzbildung umsetzt.

- 50 2. Verwendung der gemäß Anspruch 1 hergestellten wäßrigen, selbstvernetzenden Copolymerisatdispersionen als Bindemittel für lagerstabile Einkomponentenlacke, die bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur vernetzen.

55