

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2637/90

(51) Int.Cl.⁵ : **C09D 133/00**

(22) Anmeldetag: 27.12.1990

(42) Beginn der Patentdauer: 15.11.1992

(45) Ausgabetag: 26. 7.1993

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

KRIESSMANN INGO DR.
GRAZ, STEIERMARK (AT).
WILFINGER WERNER DR.
GRAZ, STEIERMARK (AT).
LUTTENBERGER JOHANN
GRAZ, STEIERMARK (AT).
DWORAK GERT DR.
GRAZ, STEIERMARK (AT).

(54) WASSERVERDÜNNBARE LACKBINDEMittel AUF DER BASIS VON ACRYLATCOPOLYMERISATEN UND DEREN VERWENDUNG

(57) Die Erfindung betrifft wasserverdünnbare Lackbinde-
mittel auf der Basis von Acrylatcopolymerisaten, die
durch eine partielle Kondensation einer Polycarboxyl-
komponente mit einer Polyhydroxylkomponente und nach-
folgende, zumindest teilweise Neutralisation der Carbo-
xylgruppen erhalten wurden.

Neben (Meth)acrylsäurealkylestern, die anteilig
durch aromatische Vinylverbindungen ersetzt sein kön-
nen, alpha, beta-ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren
und Monoestern der (Meth)acrylsäure mit Diolen weisen
die Kondensationsprodukte 0,5 bis 2 Gew.-% Monomere mit
zwei oder mehr reaktiven Doppelbindungen, wie z.B.
Dioldi(meth)acrylate oder Divinylbenzol, 0,5 bis 2
Gew.-% Polyolpolythioglykolsäureester und 0,5 bis 3,5
Gew.-% Fluor enthaltende Monomere auf.

Die Lackbindemittel eignen sich besonders zur For-
mulierung von hochwertigen hitzehärtbaren Decklacken
mit einem niedrigen Gehalt an organischen Hilfslösemit-
teln.

AT 396 244 B

Die Erfindung betrifft wasserverdünnbare Lackbindemittel auf der Basis von Acrylatcopolymerisaten, sowie das Verfahren zur Herstellung dieser Bindemittel und deren Verwendung zur Formulierung von wasserverdünnbaren Decklacken mit einem niedrigen Gehalt an organischen Hilfslösemitteln.

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

10 In der AT-PS 328 587 werden zwar Acrylatcopolymere als Kombinationspartner angegeben, doch sind auf Basis der dort beschriebenen üblichen Monomerenzusammensetzung keine in der Praxis brauchbaren Lacke formulierbar, da diese in ihren Applikationseigenschaften Nachteile aufweisen, wie die Tendenz zur Bläschenbildung und zum Abrinnen während des Einbrennvorgangs, selbst bei geringen Schichtstärken.

Es wurde nun gefunden, daß man durch eine selektive Auswahl der Monomerenzusammensetzung der Polycarboxylkomponente und der Polyhydroxylkomponente auch für den praktischen Einsatz geeignete Bindemittelsysteme auf Acrylatbasis erhält.

Die Erfindung betrifft demgemäß wasserverdünnbare Lackbindemittel auf der Basis von Acrylatcopolymerisaten, welche partielle Kondensationsprodukte einer Polycarboxylkomponente und einer Polyhydroxylkomponente, mit zumindest teilweise neutralisierten Carboxylgruppen, sind, und dadurch gekennzeichnet sind, daß als

20 Polycarboxylkomponente (A) 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Feststoffgehalt, eines Acrylatcopolymerisats mit einer Säurezahl von 70 bis 240 mg KOH/g, vorzugsweise von 100 bis 200 mg KOH/g, welches

25 (Aa) 57 bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäurealkylester, welche einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen aufweisen, wobei diese Ester in einem Anteil von bis zu 50 Gew.-% durch aromatische Vinylverbindungen, vorzugsweise Styrol, ersetzt sein können,

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

(Ac) gegebenenfalls bis zu 2 Gew.-% Monomere mit zwei oder mehr reaktiven Doppelbindungen,

30 (Ad) gegebenenfalls bis zu 2 Gew.-% multifunktionelle Kettenabbruchregler vom Typ der Polyolpolythioglykolsäureester und

(Ae) gegebenenfalls bis zu 8 Gew.-% Fluor aufweisende und mit (Aa) bis (Ad) copolymerisierbare Monomere

enthält, und als

35 Polyhydroxylkomponente (B) 90 bis 60 Gew.-%, bezogen auf Feststoffgehalt, eines Acrylatcopolymerisats mit einer Hydroxylzahl von 90 bis 250 mg KOH/g, vorzugsweise von 110 bis 180 mg KOH/g, welches

40 (Ba) 40 bis 80 Gew.-% (Meth)acrylsäurealkylester, welche einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen aufweisen, wobei diese Ester in einem Anteil von bis zu 50 Gew.-% durch aromatische Vinylverbindungen, vorzugsweise Styrol, ersetzt sein können,

(Bb) 20 bis 60 Gew.-% Monoester der (Meth)acrylsäure mit Diolen, welche einen Alkylenrest mit 2 bis 4 C-Atomen oder einen Oxyalkylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen aufweisen, sowie

(Bc) gegebenenfalls bis zu 2 Gew.-% Monomere mit zwei oder mehr reaktiven Doppelbindungen,

45 (Bd) gegebenenfalls bis zu 2 Gew.-% multifunktionelle Kettenabbruchregler vom Typ der Polyolpolythioglykolsäureester und

(Be) gegebenenfalls bis zu 4 Gew.-% Fluor aufweisende und mit (Ba) bis (Bd) copolymerisierbare Monomere

enthält,

50 vorliegen, wobei die Summen der Prozentzahlen für die Komponenten (Aa) bis (Ae) bzw. (Ba) bis (Be) bzw. (A) und (B) jeweils 100 ergeben müssen und die Mengenverhältnisse für die Komponenten (A) und (B) so bemessen sind, daß das Kondensationsprodukt

0,5 bis 2 Gew.-% Monomere (Ac) und/oder (Bc),

0,5 bis 2 Gew.-% Regler (Ad) und/oder (Bd) und

55 0,5 bis 3,5 Gew.-% Fluor aufweisende Monomere (Ae) und/oder (Be)

enthält und eine Säurezahl von 30 bis 65 mg KOH/g, eine Hydroxylzahl von 70 bis 150 mg KOH/g, sowie eine Grenzviskositätszahl von 12 bis 18 ml/g, vorzugsweise von 13 bis 16 ml/g, gemessen in Chloroform/20 °C, aufweist.

60 Die Erfindung betrifft weiters das Verfahren zur Herstellung dieser Bindemittel und deren Verwendung zur Formulierung von ofentrocknenden Decklacken.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Bindemittel ist es möglich, Lacke zu formulieren, die in ihren

anwendungstechnischen Eigenschaften, wie minimale Ablaufneigung, rasche Lösemittelabgabe und sehr guter Verlauf, sowie in der Gießbeständigkeit und Wetterfestigkeit der eingebrannten Filme, den Anforderungen der Industrie, insbesondere der Automobilindustrie, sehr gut entsprechen.

Die Komponenten (A) und (B) werden in bekannter Weise durch Lösungspolymerisation hergestellt. Dabei werden die Monomere in den im Hauptanspruch angegebenen Mengenverhältnissen eingesetzt.

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

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

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

Die Komponenten (Ac) bzw. (Bc) bestehen aus multifunktionellen copolymerisierbaren Monomeren, wie Butandiol(meth)acrylat, Hexandiol(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat oder Divinylbenzol.

Als multifunktionelle Kettenabbruchregler (Ad) bzw. (Bd) werden Thioglykolsäureester, wie Pentaerythritetetrathioglykolsäureester oder Glycerintrithioglykolsäureester, verwendet.

Als Fluor enthaltende Monomere für die Komponenten (Ae) bzw. (Be) werden bevorzugt Perfluoroctylethylmethacrylat oder ähnliche Monomere eingesetzt.

Für die erfindungsgemäßen Bindemittel muß die Polycarboxylkomponente (A) eine Säurezahl von 70 bis 240 mg KOH/g, vorzugsweise von 100 bis 200 mg KOH/g, aufweisen. Die Hydroxylzahl der Polyhydroxylkomponente (B) liegt zwischen 90 bis 250 mg KOH/g, vorzugsweise zwischen 110 und 180 mg KOH/g.

Die Komponenten (A) und (B) werden in einem Verhältnis, bezogen auf Feststoffgehalt, zwischen 10:90 und 40:60 gemischt. Das Lösemittel der Polymerisate wird anschließend unter Vakuum weitgehend entfernt und soweit erforderlich, durch ein wassertolerantes, hochsiedendes Hilfslösemittel, wie Alkohole oder Glykolether, ersetzt. Die partielle Kondensation erfolgt bei 100 bis 150 °C, vorzugsweise bei 110 bis 130 °C, bis die Grenzviskositätszahl (gemessen in Chloroform/20 °C) auf 12 bis 18 ml/g, vorzugsweise auf 13 bis 16 ml/g, angestiegen ist. Das Verhältnis der Grenzviskositätszahlen des Kondensationsproduktes zur Ausgangsmischung soll 1,1:1 bis 1,7:1, vorzugsweise 1,2:1 bis 1,5:1, betragen. Nach Erreichen der Endwerte wird ein geeignetes Neutralisationsmittel, wie Ammoniak, sekundäre und tertiäre Amine oder Alkanolamine, zugegeben und der Ansatz mit deionisiertem Wasser auf den gewünschten Festkörpergehalt verdünnt.

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

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

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

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

Die Copolymerisate wurden in bekannter Weise durch Lösungspolymerisation in Isopropanol entsprechend einem berechneten Festkörpergehalt von 50 Gew.-% für die Komponenten (A) bzw. 65 Gew.-% für die Komponenten (B) hergestellt. Mengenverhältnisse und Kennzahlen sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Als Vergleichsbeispiele dienen ein Carboxylgruppen tragendes wasserverdünnbares Copolymerisat (V₁) und eine Kombination von Acrylatcopolymerisaten gemäß AT-PS 328 587 (V₂), deren Zusammensetzung ebenfalls in der Tabelle 1 beschrieben ist.

Beispiele 1 bis 10

Die Komponenten (A) und (B) werden in den in der Tabelle 2 angegebenen Mengenverhältnissen gemischt. Das Isopropanol wird unter Vakuum entfernt, bis der Festkörpergehalt des Ansatzes mindestens 95 Gew.-% beträgt. Nach Verdünnen des Ansatzes mit Dipropylenglykoldimethylether auf einen Festkörpergehalt von 85 bis 94 Gew.-%, wird bei 110 bis 120 °C kondensiert, bis die gewünschte Grenzviskositätszahl erreicht ist.

Nach dem Ende der Kondensationsreaktion wird auf 95 °C gekühlt, mit Amin neutralisiert und mit deionisiertem Wasser gut dispergiert. Die Kennzahlen für die Produkte gemäß den Beispielen und für die Vergleichsbeispiele finden sich ebenfalls in der Tabelle 2.

Tabelle 1

	1	2	Komponente (A)		5	6	Vergleich (V ₂)
	3	4					
5	(Aa) bzw. (Ba)	Ethylacrylat Butylacrylat 2-Ethylhexylacrylat Methylmethacrylat Butylmethacrylat Styrol	12 24 - - 28 15,5	18 - 15 30 17 -	- 28 12 - - 33,5	- 34 22 - - 24,5	20 30 - - - 25
10	(Ab)	Acrylsäure Methacrylsäure	10 -	16 -	25 -	30 -	25 -
15	(Bb)	2-Hydroxyethylacrylat 4-Hydroxybutylacrylat 2-Hydroxyethylmethacrylat Tripropenglykoldimethacrylat	- - - -	- - - -	- - - -	- - - -	- - - -
20	(Ac) bzw. (Bc)	Butandiolacrylat Hexandiolacrylat Trimethylolpropantrimethacrylat Divinylbenzol	- - 0,5 -	2 - - -	- 1 - -	- - 1 2	- - - -
25	(Ad) bzw. (Bd)	PTTGS ¹⁾ GTTGS ²⁾	2 -	- -	1,5 -	- 1	- 0,5
30	(Ae) bzw. (Be)	PFOEMA ³⁾	8	2	-	4	-
30		Säurezahl mg KOH/g	78	104	156	194	194
		Hydroxylzahl mg KOH/g	-	-	-	-	-
35		Grenzviskositätszahl ml/g, (CHCl ₃ /20 °C)	10,1	8,9	9,5	11,1	10,0

PTTGS ¹⁾ = Pentaerythrittriäthylglykolsäureester,
 GTTGS ²⁾ = Glycerintrithioglykolsäureester,
 PFOEMA ³⁾ = Perfluoräthylmethacrylat

Tabelle 1 (Fortsetzung)

PTGS ¹⁾	=	Pentaerythritetetrathiolglykolsäureester,
GTTGS ²⁾	=	Glycerintrithiolglykolsäureester,
PFOEMA ³⁾	=	Perfluorocetylmethacrylat

Tabelle 2
(alle Mengenangaben beziehen sich auf Feststoffgehalt)

5	Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	(V ₁)	(V ₂)
	Menge/Komponente A	40 A1	40 A3	35 A2	35 A2	30 A5	25 A3	25 A3	25 A4	15 A6	25 A4	-	25 (V ₂)
	Menge/Komponente B	60 B1	60 B8	65 B4	65 B7	70 B5	75 B3	75 B6	75 B1	85 B2	75 B9	-	75 (V ₂)
10	Menge V ₁	100 ³⁾											-
15	FK ¹⁾	97,8	95,7	98,9	97,6	96,0	98,2	97,6	98,5	95,3	97,4	-	95,2
	FK ²⁾	89,5	89,0	93,5	90,0	91,0	89,0	91,0	90,0	91,5	90,5	-	88,0
	Kondensation, Stm/°C	3/115	3/115	3/120	4/110	4/115	3/110	4/115	4/115	5/115	3/115	-	3/120
20	[η] ⁴⁾ der Mischung (M)	9,2	10,4	10,8	11,5	11,0	12,1	10,6	8,7	9,5	10,0	-	10,6
	[η] ⁴⁾ des Kond. Produkts (K)	12,5	13,8	15,1	15,7	13,7	14,6	16,3	13,0	14,2	12,3	13,5	13,0
	[η] ⁴⁾ (K) / [η] ⁴⁾ (M)	1,36	1,33	1,40	1,36	1,25	1,20	1,54	1,49	1,49	1,23	-	1,23
25	Säurezahl mg KOH/g	31	63	37	37	59	39	39	49	35	49	49	49
	Hydroxylzahl mg KOH/g	71	148	101	137	121	120	146	89	112	70	122	90
30	Neutralisationsmittel	TEA	DMA	DMA	DMA	DMA	DMA	TEA	DMA	DMA	DMA	DMA	DMA
	Neutralisationsgrad (% der COOH-Gruppen)	110	70	90	80	80	90	80	80	100	80	80	80

¹⁾ Gew.-% Feststoffgehalt der Mischung nach der Erfindung des Isopropanols

²⁾ Gew.-% Feststoffgehalt der Mischung nach der Zugabe von Dipropylenglykoldimethylether

³⁾ = Anlösung: 70%ig in Ethylenglykolmonobutylether

⁴⁾ Grenzviskositätszahl ml/g (CHCl₃/20 °C)

TEA = Triethylamin

DMA = Dimethylethanolamin

Tabelle 2 (Fortsetzung)

10	Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	(V ₁)	(V ₂)
15	Verdünnung mit H ₂ O auf Gew.-% Feststoffgehalt/ Lieferform	38,5	40,2	41,2	40,6	40,2	44,6	39,7	38,0	36,2	39,2	28,2	40,1
	pH-Wert der 10%igen Lösung (20 °C)	9,1	7,2	7,8	7,7	7,3	7,9	7,7	7,5	8,3	7,4	8,8	7,9
20	Zusammensetzung der Bindemittel												
25	Anteil (Ac) + (Bc) Gew.-%	0,5	1,0	0,7	1,35	2,0	1,0	1,0	0,63	1,70	1,0	1,0	-
	Anteil (Ad) + (Bd) Gew.-%	2,0	0,6	1,3	1,3	1,0	1,13	0,75	1,75	1,35	1,0	1,0	-
	Anteil (Ae) + (Be) Gew.-%	3,2	1,8	0,7	0,7	1,8	1,5	3,0	1,0	0,6	1,0	0,8	-
30	Gew.-% organisches Lösemittel und Amin in Lieferform	6,9	7,8	5,1	6,4	6,9	7,9	6,2	6,8	5,2	6,5	13,8	7,9

Prüfung der Bindemittel gemäß den Beispielen 1 bis 10 bzw. den Vergleichsbeispielen V₁ und V₂

Die erfindungsgemäßen Bindemittel wurden als Klarlacke in einem Metalleffekt-base-coat-clear-coat-System und als Weißlacke geprüft.

Die Rezepturen sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefaßt, wobei sich das Verhältnis der Kombination von Acrylatcopolymerisaten bzw. des Acrylatcopolymerisats V₁ zu Melaminharz auf den jeweiligen Feststoffgehalt bezieht.

Die Indices 1) bis 10) in den Tabellen 3 und 4 bedeuten:

- 1) Handelsübliches Melaminharz, mittelreaktiv, 85%ig in Wasser (Cymel[®] 373, Cyanamid)
- 2) Handelsübliches Silicon-Verlaufmittel für wasserverdünnbare Lacke (Additol[®] XW 329, Hoechst)
- 3) Handelsübliche Lichtschutzmittelkombination Benzotriazol-UV-Absorber (Tinuvin[®] 1130, Ciba-Geigy) mit sterisch gehindertem Amin (Tinuvin[®] 292, Ciba-Geigy) im Verhältnis 1:1
- 4) Handelsüblicher Entschäumer auf Basis von Acetylendiolen (Surfinol[®] E 104/50 %, Air-Products)
- 5) Vollentsalztes Wasser
- 6) Feststoffgehalt in Gew.-%
- 7) Der HS-Wert ist eine Maßzahl für den Gehalt an flüchtigen organischen Lösemitteln und errechnet sich aus folgender Formel:

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

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

Die Lackansätze wurden mit Dimethylethanolamin auf einen pH-Wert von 7,5 bis 9,0 eingestellt und mit vollentsalztem Wasser auf eine Viskosität entsprechend einer Auslaufzeit nach DIN 53211/23 °C von 27 bis 30 Sekunden verdünnt.

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

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

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

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

Alle Lackansätze auf Basis der erfindungsgemäßen Bindemittel zeigen nach einer Lagerung von 3 Monaten bei Raumtemperatur bei einer Wiederholung der Prüfungen der Filmeigenschaften praktisch keine Veränderung der Ergebnisse.

(Es folgen die Tabellen 3 bis 6)

Tabelle 3

5	Bindemittel aus Lack: Beispiel Lieferform	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	(V ₁)	(V ₂)
10	1	73,5											
	2		65,4										
	3			79,0									
	4				74,8								
	5					70,6							
	6						71,4						
	7							64,5					
	8								79,9				
	9									79,9			
15	10										72,3		
	V ₁											79,0	
	V ₂												65,3
20	Disperdrol: MF-Harz	75:25	70:30	75:25	70:30	70:30	70:30	70:30	75:25	70:30	75:25	70:30	70:30
	Melaminharz ¹⁾	11,1	13,3	12,8	15,3	14,3	12,5	12,9	11,9	14,6	11,1	11,2	13,3
	Verlaufmittel ²⁾	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	Lichtschutzmittel ³⁾	1,1	1,1	1,3	1,3	1,2	1,3	1,1	1,2	1,2	1,3	0,9	1,1
25	Entschäumer ⁴⁾	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,6	0,6	0,6	0,4	0,5
	H ₂ O ⁵⁾	13,6	19,5	6,0	7,7	13,1	13,9	20,8	6,2	3,5	14,5	8,3	19,6
	Summe	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
30	berechneter FK ⁶⁾	39,3	39,1	45,3	45,2	42,2	43,8	38,1	42,1	43,0	39,6	32,9	39,0
	HS-Wert ⁷⁾	88,1	88,1	91,3	89,9	89,0	88,1	89,9	88,1	90,5	88,8	74,7	87,8
	pH-Wert (20 °C)	8,8	7,9	8,1	8,0	8,0	7,8	7,7	7,7	8,1	7,7	8,0	8,0
	Viskosität ⁸⁾	30	28	30	28	28	28	31	28	30	29	28	29
35	LM + A im Lack ⁹⁾	5,3	5,3	4,3	5,1	5,2	5,9	4,3	5,7	4,5	5,0	11,1	5,4

Tabelle 4

5	Bindemittel aus Weißlack: Beispiel Lieferform	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	(V ₁)	(V ₂)
	1	55,3											
	2		49,3										
10	3			57,7									
	4				54,6								
	5					52,2							
	6						49,9						
	7							48,9					
	8								59,2				
15	9									58,9			
	10										55,0		
	V ₁											55,4	53,7
	V ₂												70:30
	Disperdrol: MF-Harz	75:25	70:30	75:25	70:30	70:30	70:30	70:30	75:25	70:30	75:25	70:30	70:30
20	Melaminharz ¹⁾	8,4	10,0	9,3	11,2	10,6	11,2	9,8	8,8	10,7	10,9	7,8	8,4
	Titandioxid ¹⁰⁾	22,7	22,7	25,3	25,3	24,0	25,4	22,2	24,0	24,3	24,6	17,7	23,0
	Verlaufmittel ²⁾	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1
25	Entschäumer ⁴⁾	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4
	H ₂ O ⁵⁾	13,1	17,5	7,1	8,3	12,7	12,8	18,6	7,5	5,5	8,9	18,7	14,3
	Summe	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
30	berechneter FK ⁶⁾	51,5	51,3	57,4	57,4	54,3	57,6	50,3	54,3	55,1	55,8	40,1	52,0
	HS-Wert ⁷⁾	92,8	92,7	94,8	93,9	93,4	93,3	94,0	92,8	94,4	93,6	83,7	92,1
	pH-Wert (20 °C)	8,6	7,7	7,9	7,8	7,8	7,6	7,5	7,5	7,9	8,3	7,8	7,5
	Viskosität ⁸⁾	35	33	35	33	33	33	36	33	35	33	34	34
35	LM + A im Lack ⁹⁾	4,0	4,1	3,2	3,7	3,8	4,1	3,2	4,2	3,3	3,8	7,8	4,5

Tabelle 5

5

Klarlack	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	V ₁	V ₂
Pendelhärte DIN 53157 in Sek.	180	150	150	143	150	142	160	142	120	135	140	155
Gitterschnitt (DIN 53 151)	1	0-1	0-1	0-1	1	0	1-2	0	0	1	1	1
Glanz (1)	85	82	90	85	87	82	89	82	84	83	76	71
Acetonbeständigkeit in Min. (2)	2	1	3	3	3	3	2	3	2	2	2	2
Wasserbeständigkeit (3)	(+)	+	(+)	(+)	+	+	+	+	+	(+)	(+)	(+)
Tendenz zur Bläschenbildung µm, (4)	35	38	38	37	39	42	42	38	42	40	20	25
Tendenz zum Abrinnen µm, (4)	40	41	40	42	45	45	45	41	42	42	28	60

30

35

Tabelle 6

5

10	Weißlack	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	V ₁	V ₂
	Pendelhärte DIN 53157 in Sek.	170	145	145	138	145	137	155	137	115	128	149	155
15	Gitterschnitt (DIN 53 151)	1-2	1	1	1	1-2	0-1	2	1	1-2	1-2	1-2	1
20	Glanz (1)	79	77	86	80	83	77	83	77	80	78	71	66
	Acetonbeständigkeit in Min. (2)	2	1	3	3	3	3	2	3	2	2	2	2
25	Wasserbeständigkeit (3)	(+)	+	(+)	(+)	+	+	+	+	+	(+)	(+)	(+)
30	Tendenz zur Bläschenbildung µm, (4)	38	41	41	40	42	45	45	41	45	43	23	28
35	Tendenz zum Abrinnen µm, (4)	40	41	42	42	45	45	45	41	42	42	28	28

PATENTANSPRÜCHE

- 5
- 10 1. Wasserverdünnbare Lackbindemittel auf der Basis von Acrylatcopolymerisaten, welche partielle Kondensationsprodukte einer Polycarboxylkomponente und einer Polyhydroxylkomponente, mit zumindest teilweise neutralisierten Carboxylgruppen, sind, dadurch gekennzeichnet, daß als
- 15 Polycarboxylkomponente (A) 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Feststoffgehalt, eines Acrylatcopolymerisats mit einer Säurezahl von 70 bis 240 mg KOH/g, vorzugsweise von 100 bis 200 mg KOH/g, welches
- (Aa) 57 bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäurealkylester, welche einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen aufweisen, wobei diese Ester in einem Anteil von bis zu 50 Gew.-% durch aromatische Vinylverbindungen, vorzugsweise Styrol, ersetzt sein können,
- (Ab) 10 bis 33 Gew.-% α , β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, vorzugsweise (Meth)acrylsäure, sowie
- 20 (Ac) gegebenenfalls bis zu 2 Gew.-% Monomere mit zwei oder mehr reaktiven Doppelbindungen,
- (Ad) gegebenenfalls bis zu 2 Gew.-% multifunktionelle Kettenabbruchregler vom Typ der Polyolpolythioglykolsäureester und
- (Ae) gegebenenfalls bis zu 8 Gew.-% Fluor aufweisende und mit (Aa) bis (Ad) copolymerisierbare Monomere
- 25 enthält, und als
- Polyhydroxylkomponente (B) 90 bis 60 Gew.-%, bezogen auf Feststoffgehalt, eines Acrylatcopolymerisats mit einer Hydroxylzahl von 90 bis 250 mg KOH/g, vorzugsweise von 110 bis 180 mg KOH/g, welches
- 30 (Ba) 40 bis 80 Gew.-% (Meth)acrylsäurealkylester, welche einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen aufweisen, wobei diese Ester in einem Anteil von bis zu 50 Gew.-% durch aromatische Vinylverbindungen, vorzugsweise Styrol, ersetzt sein können,
- (Bb) 20 bis 60 Gew.-% Monoester der (Meth)acrylsäure mit Diolen, welche einen Alkylrest mit 2 bis 4 C-Atomen oder einen Oxyalkylrest mit 6 bis 12 C-Atomen aufweisen, sowie
- 35 (Bc) gegebenenfalls bis zu 2 Gew.-% Monomere mit zwei oder mehr reaktiven Doppelbindungen,
- (Bd) gegebenenfalls bis zu 2 Gew.-% multifunktionelle Kettenabbruchregler vom Typ der Polyolpolythioglykolsäureester und
- (Be) gegebenenfalls bis zu 4 Gew.-% Fluor aufweisende und mit (Ba) bis (Bd) copolymerisierbare Monomere
- 40 enthält,
- vorliegen, wobei die Summen der Prozentzahlen für die Komponenten (Aa) bis (Ae) bzw. (Ba) bis (Be) bzw. (A) und (B) jeweils 100 ergeben müssen und die Mengenverhältnisse für die Komponenten (A) und (B) so bemessen sind, daß das Kondensationsprodukt
- 45 0,5 bis 2 Gew.-% Monomere (Ac) und/oder (Bc),
0,5 bis 2 Gew.-% Regler (Ad) und/oder (Bd) und
0,5 bis 3,5 Gew.-% Fluor aufweisende Monomere (Ae) und/oder (Be)
- 50 enthält und eine Säurezahl von 30 bis 65 mg KOH/g, eine Hydroxylzahl von 70 bis 150 mg KOH/g, sowie eine Grenzviskositätszahl von 12 bis 18 ml/g, vorzugsweise von 13 bis 16 ml/g, gemessen in Chloroform/20 °C, aufweist.
- 55 2. Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren Lackbindemitteln gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung der Komponente (A) mit einer Lösung der Komponente (B) mischt, unter Vakuum das Lösemittel entfernt, bis der Feststoffgehalt des Ansatzes mindestens 95 Gew.-% beträgt, den Ansatz mit einem wassertoleranten, hochsiedenden Hilfslösemittel auf einen Feststoffgehalt von 85 bis 94 Gew.-% verdünnt und anschließend die Mischung bei 100 bis 150 °C, vorzugsweise bei 110 bis 130 °C, partiell kondensiert, bis die Grenzviskositätszahl (gemessen in Chloroform/20 °C) auf 12 bis 18 ml/g, vorzugsweise auf 13 bis 16 ml/g, angestiegen ist und die Säurezahl 30 bis 65 mg KOH/g bzw. die Hydroxylzahl
- 60 70 bis 150 mg KOH/g erreicht hat, mit Ammoniak und/oder einem Amin und/oder Alkanolamin neutralisiert und gegebenenfalls mit deionisiertem Wasser verdünnt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (Ac) bzw. (Bc) Butandiol-di(meth)acrylat und/oder Hexandiol-di(meth)acrylat und/oder Trimethylolpropantri(meth)acrylat und/oder Divinylbenzol einsetzt.
- 5 4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (Ae) bzw. (Be) Perfluorooctylethylmethacrylat einsetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als hochsiedendes und sekundäre Hydroxylgruppen aufweisendes Hilfslösemittel Dipropylenglykolmonomethylether einsetzt.
- 10 6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Grenzviskositätszahlen (gemessen in Chloroform/20 °C) des Kondensationsproduktes zur Ausgangsmischung 1,1:1 bis 1,7:1, vorzugsweise 1,2:1 bis 1,5:1 beträgt.
- 15 7. Verwendung der gemäß den Ansprüchen 2 bis 6 hergestellten Bindemittel zur Formulierung von ofentrocknenden Decklacken für Automobile und Elektrogeräte, insbesondere zur Formulierung von Klarlacken nach dem base-coat/clear-coat-Verfahren für die Autodecklackierung.