



SCHWEIZERISCHE EidGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

51 Int. Cl. 3: C 08 G 63/76  
C 08 G 63/48



Erfolgspatent für die Schweiz und Liechtenstein  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

617 945

⑯ Gesuchsnummer: 12500/75

⑬ Inhaber:  
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

⑭ Anmeldungsdatum: 26.09.1975

⑮ Erfinder:  
Rolf Dhein, Krefeld (DE)  
Jochen Schoeps, Krefeld (DE)  
Johannes Beckers, Kempen (DE)  
Rolf Küchenmeister, Krefeld (DE)

⑯ Patent erteilt: 30.06.1980

⑰ Vertreter:  
Bovard & Cie., Bern

⑲ Verfahren zur Herstellung wasserverdünbarer Bindemittel auf der Grundlage lufttrocknender, kurzölliger Alkydharze.

⑳ Die Alkydharze sind mit Dicarbonsäureanhydriden aufgesäuert, zeigen Säurezahlen von 30 - 70 und Hydroxylzahlen von 40 - 120 und enthalten 15 - 50 Gew.% natürliche ungesättigte Fettsäurereste und 2 - 10 Gew.% einkondensiertes, Naturharzmodifiziertes Phenolresolharz. Das molare Polyalkohol/Polycarbonsäure(anhydrid)/Monocarbonsäure-Verhältnis im Alkydharz beträgt vor der Halbesterbildung 1 : (0,5 - 1) : (0,3 - 1). Die Polyalkohole, Polycarbonsäuren bzw. deren Anhydride, Monocarbonsäuren und das Phenolharz werden in einer einzigen Verfahrensstufe miteinander kondensiert. Anschliessend erfolgt Halbesterbildung durch Umsetzung des erhaltenen Alkydharzes mit Dicarbonsäureanhydriden. Das Verfahren ermöglicht die Herstellung von Bindemitteln durch eine gut reproduzierbare und besonders einfache 2-Stufenreaktion ohne aufwendige weitere Urethanmodifizierung. Die Bindemittel ergeben gut trocknende und wasserfeste Lackierungen.

## PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Herstellung wasserverdünbarer Bindemittel auf der Grundlage lufttrocknender, kurzöliger, mit Dicarbonsäureanhydriden aufgesäuerter Alkydharze mit Säurezahlen zwischen 30 und 70 und Hydroxylzahlen zwischen 40 und 120 und einem Gehalt an natürlichen ungesättigten Fettsäureresten von 15—50 Gew.-% und an einkondensiertem Naturharz-modifiziertem Phenolresolharz von 2—10 Gew.-%, dadurch gekennzeichnet, dass

1. das molekulare Polyalkohol/Polycarbonsäure(anhydrid)/<sup>10</sup> Monocarbonsäure-Verhältnis im Alkydharz vor der Halbesterbildung 1:(0,5—1):(0,3—1) beträgt,

2. Polyalkohole, Polycarbonsäuren bzw. ihre Anhydride, Monocarbonsäuren und Phenolharz in einer einzigen Verfahrensstufe miteinander kondensiert werden, und dass

3. man eine Halbesterbildung durch Umsetzung des erhaltenen Alkydharzes mit Dicarbonsäureanhydriden anschliesst.

Wasserlösliche, lufttrocknende Alkydharze sind seit langem bekannt. So können sie nach der FR-PS 1 369 013 dadurch hergestellt werden, dass man Alkydharze mit solchen Mengen an Anhydriden mehrbasischer Carbonsäuren umsetzt, dass Harze mit Säurezahlen über 50 entstehen. Derartige Harze können zwar auch lufttrocknend sein, es wird jedoch mit Rücksicht auf die hohen Säurezahlen als besser angesehen, daraus Melaminharz-vernetzende Einbrennlacke herzustellen (Seite 3, linke Spalte, Absatz 3).

Die DE-OS 1 916 972 beschreibt wasserlösliche, lufttrocknende Polyurethanharze, die dadurch gekennzeichnet sind, dass es sich um mit Isocyanaten verlängerte Fettsäure-modifizierte niedermolekulare Polyole handelt. Durch diese Variation soll die Haftfestigkeit lufttrocknender Systeme verbessert werden (Seite 10, Absatz 2). Um das zu erreichen, ist es notwendig, insgesamt ein wenigstens 3 verschiedene Stufen umfassendes, umständliches Herstellungsverfahren einzuhalten, da erst ein Vorprodukt hergestellt, dieses mit Isocyanaten verlängert werden muss und anschliessend noch eine Umsetzung mit Anhydriden erforderlich ist. Zur weiteren Verbesserung wird dann zusätzlich noch die Modifizierung mit ölreaktiven Phenolharzen wie Butylphenolresolen als notwendig erachtet, was einen weiteren Verfahrensschritt bedeutet (Seite 6, Absatz 3; Seite 7, Absätze 2, 3). Die so erhaltenen Polyurethanharze erhöhen die Wasseraufnahme von üblichen Alkylharzsystemen (Seite 11, Absatz 2). Das kann im Falle solcher Mischungen mit üblichen Alkydharzen eine wertvolle Eigenschaft für die Lackierung nebelfeuchter Untergründe sein; sollten jedoch derartige Bindemittel als Alleinbindemittel Verwendung finden, wird diese Hydrophilie eher einen Nachteil für den Schutz des Untergrundes bedeuten.

Andererseits wurden auch schon auskondensierte Alkydharze in einem weiteren Schritt über Polyisocyanate nochmals verlängert und dann Halbester hergestellt, um zu besseren lufttrocknenden Systemen zu gelangen (DE-OS 1 917 162).

Diese Verfahrensmassnahme hat den Nachteil, dass wiederum eine schwer durchzuführende und schwierig einheitlich zu gestaltende Umsetzung mit Isocyanaten erforderlich ist, um zu wasserfesten Überzügen zu gelangen.

Beim Übergang zu kurzöligen wasserlöslichen Alkylharzen schliesslich erwies es sich als notwendig, zusätzlich zu der Isocyanatmodifizierung auch noch eine Modifizierung der Fettsäuren vorzunehmen durch Reaktion mit Phenolharzen, wiederum mit dem Ziel, die Wasserfestigkeit solcher Systeme zu verbessern (BE-PS 803 346).

Es war daher besonders überraschend und nicht voraussehbar, dass durch eine gut reproduzierbare und besonders einfache 2-Stufen-Reaktion ohne aufwendige weitere Ure-

thanmodifizierung Bindemittel herstellbar sind, die gut trocknende und wasserfeste Lackierungen ergeben.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung wasserverdünbarer Bindemittel auf der Grundlage lufttrocknender, kurzöliger, mit Dicarbonsäureanhydriden aufgesäuerter Alkydharze mit Säurezahlen zwischen 30 und 70, vorzugsweise von 42—48, und Hydroxylzahlen zwischen 40 und 120 und einem Gehalt an natürlichen ungesättigten Fettsäuren von 15—50, vorzugsweise 20—34 Gew.-%, und an einkondensiertem Naturharz-modifiziertem Phenolresolharz von 2—10 Gew.-%, dadurch gekennzeichnet, dass

1. das molare Polyalkohol/Polycarbonsäure(anhydrid)/ Monocarbonsäure-Verhältnis im Alkydharz vor der Halbesterbildung 1:(0,5—1):(0,3—1) beträgt,

2. Polyalkohole, Polycarbonsäuren bzw. ihre Anhydride, Monocarbonsäuren und Phenolharz in einer einzigen Verfahrensstufe miteinander kondensiert werden, und dass

3. man eine Halbesterbildung durch Umsetzung des erhaltenen Alkydharzes mit Dicarbonsäureanhydriden anschliesst.

Unter Alkydharzen versteht man durch Polykondensation nach bekannten Verfahren aus Alkoholen und Carbonsäuren hergestellten Polykondensate der Art, wie sie z. B. in Römpf's Chemielexion, Bd. 1, Seite 202, Frankh'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1966 definiert oder bei D. H. Solomon,

The Chemistry of Organic Filmformers, Seiten 75—101, John Wiley & Sons Inc., New York, 1967, beschrieben sind.

Für die Synthese der Alkydharze geeignete Polyalkohole sind aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Alkohole mit 1—6, vorzugsweise 1—4, an nicht-aromatische C-Atome gebundenen OH-Gruppen und 1—24 C-Atomen pro Molekül, z. B. Glykole, wie Äthylenglykol, Propylenglykol, Butandiole, Hexandiole; Ätheralkohole, wie Di- und Triäthylenglykole; oxäthylierte Bisphenole; perhydrierte Bisphenole; ferner Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Mannit und Sorbit.

Für die Synthese der Alkydharze geeignete Säurekomponenten sind aliphatische, cycloaliphatische gesättigte oder ungesättigte und/oder aromatische mehrbasische Carbonsäuren, vorzugsweise Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren, mit 4—12 C-Atomen pro Molekül oder deren veresterungsfähige Derivate (z. B. Anhydride oder Ester), z. B. Phthalsäureanhydrid, Iso-phthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydro- und Hexahydrophthalsäureanhydrid, Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Adipinsäure und Bernsteinsäure, ferner halogenierte Säuren, wie Chlorphthalsäuren und Hetsäure.

Für die Herstellung der Alkydharze geeignete Monocarbonsäuren sind aliphatische, cycloaliphatische gesättigte und ungesättigte und/oder aromatische Monocarbonsäuren mit 6—24 C-Atomen pro Molekül, wie Benzoesäure, Butylbenzoësäure, Tolylsäure, Hexahydrobenzoësäure, Abietinsäure, sowie ungesättigte natürliche Fettsäuren und Ester derselben, wie Leinöl, Sojaöl, Holzöl, Saffloröl, Ricinusöl, Ricinöl, Baumwollsaatöl, Erdnussöl, Tallölfettsäure, Leinölfettsäure, Sojaöl-, Holzöl-, Saffloröl- und Ricinöl-fettsäure und aus natürlichen, ungesättigten Ölen oder Fettsäuren durch Konjugierung oder Isomerisierung gewonnene Produkte; geeignete gesättigte Fettsäuren sind beispielsweise Cocosfettsäuren und  $\alpha$ -Äthylhexansäure.

Das als Zahlenmittel bestimmte Molekulargewicht der Alkydharze beträgt beispielsweise 1000—10 000, vorzugsweise 1000—5000 (bis zu Molekulargewichten von 5000 dampfdruckosmetrisch bestimmt in Dioxan und Aceton, wobei bei differierenden Werten der niedrigere Wert als korrekt angesehen wird; bei Molekulargewichten über 5000 membranosmetrisch bestimmt in Aceton).

Geeignete Naturharz-modifizierte Phenolharze sind die in der Literatur als Albertol bekannt gewordenen gegebenenfalls

auch mit Polyalkoholen veresterte Umsetzungsprodukte aus Kolophonium und Resolen, wobei Resole die unter sauren Bedingungen aus Phenol und Formaldehyd als Basis herstellbaren Phenolharze sind (Hultsch, Chemie der Phenolharze, Springer-Verlag 1960, Seiten 157 ff.).

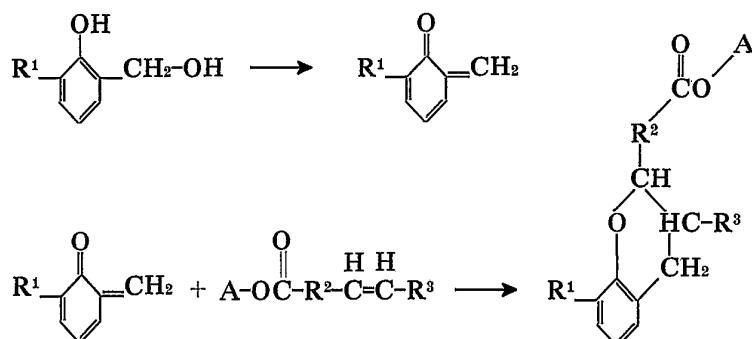
Zur Halbesterbildung geeignete Dicarbonsäureanhydride sind beispielsweise Phthalsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, wobei letzteres besonderen Vorzug verdient.

Die Herstellung der Alkydharze erfolgt ausschliesslich nach dem vereinfachten Herstellungsprinzip der direkten Co-

kondensation, beispielsweise unter Röhren in Inertgasatmosphäre, von Polyalkoholen, Carbonsäuren bzw. ihren Anhydriden und Phenolabkömmlingen unter Reaktionsbedingungen, die bei Reaktionstemperaturen von beispielsweise

5 180—270° C, vorzugsweise von 240—260° C, insbesondere ca. 260° C liegen, wobei angenommen werden kann, dass sich die Phenolharzanteile nicht ausschliesslich an der Polykondensationsreaktion beteiligen, sondern auch unter Anlagerungsreaktionen mit den Doppelbindungen der ungesättigten

10 Fettsäuren in Wechselwirkung treten. Derartige Umsetzungen werden modellartig etwa folgendermassen dargestellt:



$R^1$  = Rest eines naturharzmodifizierten Phenolharzes  
 $R^2$  = aliphatischer Rest

$R^3$  = aliphatischer Rest  
 $A$  = Alkydharzrest ( $A-OH$  = Alkydharz)

Derartige Chromanringsysteme sind dann über Kohlenstoffbindungen ankondensierte Bestandteile im trockenen Alkydharzüberzug.

Nach erfolgter Umsetzung wird üblicherweise der Ansatz abgekühlt und in der Abkühlphase vorzugsweise bei 160 bis 120° C durch Zusetzen eines Dicarbonsäureanhydrides, vorzugsweise des Tetrahydrophthalsäureanhydrids, der Halbester gebildet.

Die freien Säuregruppen der Alkydharze können üblicherweise durch anorganische oder organische Basen vollständig neutralisiert werden. In vielen Fällen kann jedoch bereits mit einem Neutralisationsgrad von 70 bis 80 % eine ausreichende Wasserlöslichkeit erreicht werden. Geeignete Basen sind beispielsweise Ammoniak, primäre, sekundäre und tertiäre Amine, wie Äthylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, Dimethyläthanolamin, Mono-, Di- und Triäthanolamin, Dimethylaminopropanol, und gegebenenfalls Alkalihydroxide.

Neben Wasser können den nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten, ganz oder teilweise neutralisierten Alkydharzen wasserverdünnbare organische Hilfslösungsmittel zugesetzt werden, also z. B. einwertige Alkohole, wie Äthanol, Isopropanol, Butanole, Äthylenglykolmonoalkyläther, wie Äthylenglykolmonomethyl-, -äthyl- und -butyläther, Ketone wie Aceton, Methyläthylketon, Ketonalkohole und cyclische Äther, wie z. B. Tetrahydrofuran.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Bindemittel eignen sich hervorragend als Grunlage für Lacke, die zum Grundieren und als Decklacke für Metalloberflächen eingesetzt werden.

Das folgende Beispiel erläutert die Erfindung. Die genannten Teile sind Gewichtsteile, die genannten Prozente Gewichtsprozente, soweit nicht anders angegeben.

#### Beispiel

Ein Alkydharz wird aus 1667 Teilen Leinöl, 425 Teilen 65 Pentaerythrit, 1000 Teilen Trimethylolpropan, 185 Teilen Leinölfettsäure, 457 Teilen Benzoesäure, 1201 Teilen Phthal-säureanhydrid und 150 Teilen eines Naturharz-modifizierten

Phenolharzes mit einem Schmelzintervall von 118—130° C und einer Säurezahl unter 20 («Albertol» 626 L, Handelsprodukt der Fa. Hoechst AG, Werk Albert) durch Polykondensation bei 260° C hergestellt, bis ein Harz der Viskosität entsprechend einer Auslaufzeit von 88 s (70%ig in Dimethylformamid, gemessen nach DIN 53211) entstanden ist, das dann mit 464 Teilen Tetrahydrophthalsäureanhydrid bei 130° Celsius in einen Polyhalbester der Säurezahl 45 überführt wird. Dieses Alkydharz mit einem Ölgehalt von 30 % und einem Phenolharzgehalt von 2,8 % wird 88%ig in Äthylen-glykolmonobutyläther gelöst und aus dieser Lösung eine wasserverdünnbare Lieferform folgender Zusammensetzung hergestellt.

45 124,5 Teile der 88%igen Alkydharz-Lösung  
 5,0 Teile Äthylglykol  
 45,0 Teile Isopropanol  
 8,8 Teile Triäthylamin  
 16,7 Teile Wasser

50 Aus dieser Lösung mit einem Bindemittelgehalt von 55 % wird ein Klarlack hergestellt folgender Rezeptur:

55 53,90 Teile der 55%igen Lieferform  
 44,90 Teile Wasser  
 1,20 Teile Co-Pb-Mn-naphthenat-Lösung  
 (1:2 in Xylol mit einem Metallgehalt von  
 1,5 % Co, 22 % Pb, 1,5 % Mn)  
 100,00 Teile

60 Lackierungen mit diesen Bindemitteln zeigen ein gutes Trocknungsverhalten, trocknen gut durch und liefern überraschend wasserfeste und sehr gut haftende elastische Lackierungen.

Die in der folgenden Tabelle aufgeföhrten Vergleichs-Bindemittel wurden gemäss Beispiel zu Klarlacken verarbeitet und vergleichsweise geprüft. Die Trocknungsprüfung auf Glasplatten brachte folgende Ergebnisse:

Bindemitteltyp	erfindungs-gemässes Bindemittel nach Beispiel	Isocyanat-modifizierte Bindemittel gemäss DE-OS 1 917 162	Isocyanat- und Phenolharz-modifiziertes Alkydharz gemäss BE-PS 803 346
Ölgehalt	30 %	50 %	24 %
Trocknungsduer bei Zimmer-temperatur	7 h	5½ h	5 h
Durchtrocknung nach 24 h nach DIN 53 230 (Vornorm)	0	0	0
Wasserfestigkeit nach 24 h Wattebauschtest	1 h ohne Veränderung	1½ h ohne Veränderung	1 h ohne Veränderung

Der Vergleichsversuch zeigt, dass nach dem erfindungs-gemässen Verfahren auch ohne zusätzliche Verfahrensschritte erfordernde Isocyanatmodifizierung wertvolle wasserverdünnbare Lacke erhalten werden, die gute Lackierungen liefern. Es wurden daher die dem nächsten Stand der Technik entsprechende Beispiele aus der bekannten Patentliteratur ausgewählt. Die Unterschiede in einzelnen Werten sind darauf zurückzuführen, dass nicht in jedem Fall vergleichbare Binde-

mittel mit gleichen Ölgehalten als Beispiele beschrieben waren.

Der Vergleichsversuch mit den nach Mehrstufenverfahren hergestellten Isocyanat- oder Isocyanat- und Phenolharz-modifizierten Alkydharze zeigt für die erfindungsgemäss einfacher herstellbaren isocyanatfreien Phenolharz-modifizierten Alkydharze, dass gleichwertige Lackierungen auch ohne Isocyanatmodifizierung erhalten werden können, wenn die erfindungsgemässen Verfahrensschritte eingehalten werden.