



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 698 24 736 T2 2004.10.21

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 003 820 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 698 24 736.1

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US98/16647

(96) Europäisches Aktenzeichen: 98 942 033.6

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 99/007799

(86) PCT-Anmeldetag: 12.08.1998

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 18.02.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 31.05.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 23.06.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 21.10.2004

(51) Int Cl.⁷: C09D 151/08

C08F 283/02, C08F 283/01

(30) Unionspriorität:

55140 P 12.08.1997 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, ES, FR, GB, IT, LU, NL, SE

(73) Patentinhaber:

Eastman Chemical Co., Kingsport, Tenn., US

(72) Erfinder:

CLARK, D., Mark, Kingsport, US; HELMER, J.,
Bradley, Kingsport, US

(74) Vertreter:

WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und
Rechtsanwälte, 81541 München

(54) Bezeichnung: ACRYLMODIFIZIERTE WÄSSRIGE ALKYDDISPERSIONEN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**HINTERGRUND DER ERFINDUNG****Gebiet der Erfindung**

[0001] Die Erfindung betrifft einen Latex auf Wasser-Basis aus einer acrylmodifizierten wässrigen Alkyddispersion in Wasser. Derartige acrylmodifizierte wässrige Alkyde sind in einer Vielfalt von Beschichtungsmassen nützlich.

Beschreibung des Standes der Technik

[0002] In den letzten Jahren sind von der Beschichtungsmittelindustrie beträchtliche Anstrengungen unternommen worden, um wenig oder null VOC-haltige Beschichtungsmassenformulierungen zu entwickeln. Regulierungen, um die Menge des VOC-Gehalts von industriellen Beschichtungsmassen zu beschränken, haben die Forschung und die Entwicklung ermutigt, neue Technologien zu erforschen, die auf die Verringerung von Lösungsmittelemissionen aus industriellen Beschichtungsvorgängen auf Lösungsmittelbasis, wie Automobil, Haushaltsgeräte, allgemeines Metall und Möbel, gerichtet sind. Eine Technologie beinhaltet den Ersatz von organischen Lösungsmitteln durch Wasser und ist aus den offensichtlichen Gründen der Verfügbarkeit, Kosten und Umweltverträglichkeit von speziellem Interesse. Während der Übergang von Zusammensetzungen auf organischer Lösungsmittel-Basis zu wässrigen Zusammensetzungen Gesundheits- und Sicherheitsvorteile mit sich bringt, müssen jedoch wässrige Beschichtungsmassen die Leistungsstandards erfüllen oder übertreffen, die von Zusammensetzungen auf Lösungsmittel-Basis erwartet werden. Das Erfordernis, derartige Leistungsstandards zu erfüllen oder zu übertreffen, legt den Merkmalen und Eigenschaften von wässrigen Polymerdispersionen, die in wässrigen Beschichtungsmassen verwendet werden, eine zusätzliche Bürde auf.

[0003] Wässrige Polymerdispersionen sind aus jeder der drei hauptsächlichen industriellen filmbildenden Polymer-Arten: Polyester, Acrylharzen und Alkyden, hergestellt worden. Von diesen drei Polymer-Arten zeigen wässrige Alkydharze eine deutlich höhere Lagerungsstabilität und Beschichtungsstabilität als die wässrigen Polyester- oder Acrylharze. Zusätzlich zeigen Alkydharze aufgrund ihres niedrigen Molekulargewichts eine außergewöhnliche Filmbildungsfähigkeit, die sich als sehr hoher Glanz in dem End-Beschichtungsfilm niederschlägt. Beständigkeitseigenschaften werden wie bei herkömmlichen Alkyden auf Lösungsmittel-Basis über eine autooxidative Vernetzung des Alkydfilms entwickelt. Obwohl Alkydpolymere vielversprechend waren und weiterhin sind, weisen sie allerdings relativ langsame "Trocken-" und/oder Härtungszeiten auf, insbesondere bei Umgebungstemperaturen. In einem Versuch, derartige Probleme anzusprechen, haben Hybride von wässrigen Alkyden und Acrylpolymeren mit relativ hohem Molekulargewicht eine beträchtliche Aufmerksamkeit auf sich gezogen.

[0004] Das U.S. Patent 4,413,073 beschreibt die Herstellung einer wässrigen Dispersion von Teilchen aus einem filmbildenden Polymer, die ein vorgebildetes Polymer und mindestens ein Polymer umfasst, das in situ gebildet wird ("Multi-Polymerpartikel"). Die Dispersion wird in Anwesenheit einer amphipathischen stabilisierenden Verbindung hergestellt, die ein HLB von mindestens 8 aufweist und deren lipophiler Teil mindestens eine ethylenische Unsättigung umfasst. Die wässrige Dispersion ist als filmbildende Komponente von Beschichtungsmassen nützlich.

[0005] Das U.S. Patent 4,451,596 beschreibt Wasser-verdünnbare Alkyd- und Acrylatharze zur Verwendung in Wasser-verdünnbaren Lacksystemen. Ein Verfahren zur Herstellung von Wasser-verdünnbaren Harzpräparaten auf der Basis von Alkyd- und Acrylatharzen ist ebenfalls beschrieben.

[0006] Die europäische Patentanmeldung 0 555 903 beschreibt ein in Wasser dispergierbares Hybridpolymer aus einem ungesättigten Fettsäure-funktionalisierten Polyester. Zusätzlich sind wässrige Dispersionen eines derartigen Hybridpolymers zur Verwendung in wässrigen Beschichtungsmassen mit einem hohen Feststoffgehalt und Filme beschrieben, die unter Verwendung solcher Beschichtungsmassen erzeugt werden.

[0007] Die PCT-Anmeldung WO 95/02019 beschreibt eine Emulsion eines luftrocknenden Harzes, das in Wasser dispergiert ist, und die Herstellung derartiger Emulsionen. Hybridemulsionen eines Alkydharzes und eines Acrylatharzes sind ebenfalls beschrieben.

[0008] Die acrylischen Polymere von früheren Hybriden sind entweder nicht-reakтив oder besitzen reaktive Gruppen (z. B. Hydroxygruppen), die ebenso wie ähnliche Gruppen, die in dem Alkydharz vorliegen, mit Ami-

noplasten, wie Melamin-Formaldehyd-Harzen reagieren und nur bei erhöhten Temperaturen.

[0009] Die US 4,451,569 offenbart Wasser-verdünnbare Alkyd- und Acrylatharze.

[0010] Die WO 99/07759 betrifft acrylmodifizierte wässrige sulfonierte Alkyddispersionen, die in der vorliegenden Erfindung ausgeschlossen sind. Der WO-Stand der Technik ist die mitanhängige Anmeldung.

Zusammenfassung der Erfindung

[0011] Bei einem Aspekt der Erfindung handelt es sich um einen Latex auf Wasser-Basis aus einem acrylmodifizierten wässrigen Alkydharz. Das acrylmodifizierte wässrige Alkydharz ist ein Hybridharz, das aus der Polymerisation mindestens eines latent oxidativ-funktionellen (LOF) acrylischen Monomers in Anwesenheit eines wässrigen Alkyds resultiert, so dass das resultierende Hybridharz eine latente oxidative Funktionalität aufweist. Die Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Herstellung derartiger Latizes auf Wasser-Basis durch Polymerisation eines Hybridharzes bereit, welches aus der Polymerisation mindestens eines LOF acrylischen Monomers in Anwesenheit eines wässrigen Alkyds resultiert, so dass das resultierende Hybridpolymer eine latente oxidative Funktionalität aufweist. Die Erfindung stellt weiter Beschichtungsmassen bereit, welche die Latizes auf Wasser-Basis der Erfindung enthalten.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0012] Die Erfindung stellt einen Latex auf Wasser-Basis aus einem acrylmodifizierten wässrigen Alkydharz bereit. In einer Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein acrylmodifiziertes Alkyd, welches das Polymerisationsprodukt mindestens eines latent oxidativ-funktionellen (LOF) acrylischen Monomers in Anwesenheit eines wässrigen Alkyds umfasst, mit der Maßgabe, dass das wässrige Alkyd keine seitenständige Sulfonatgruppe enthält, wobei das acrylmodifizierte Alkyd latent oxidativ-funktionelle Gruppen enthält, um die Vernetzung des acrylmodifizierten Alkyds bei der Aufbringung auf ein Substrat zu erhöhen, wobei die latent oxidativ-funktionelle Gruppe aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Allyl, Vinyl, Acetacetyl und Enamin besteht. Latizes der Erfindung sind stabil, wenn sie bei Temperaturen bei oder mäßig über Raumtemperatur gelagert werden. Der Latex der Erfindung ist in der Lage, die Vernetzung bei der Filmbildung zu beeinflussen. Derartige Latexfilme oder -überzüge können bei Umgebungstemperatur, thermisch oder photochemisch gehärtet werden.

[0013] Weitere Ausführungsformen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen, wie den Ansprüchen 6 und 13, angegeben.

[0014] In den Latizes auf Wasser-Basis der Erfindung liegt das acrylmodifizierte wässrige Alkydharz als Teilchen vor, die in Wasser dispergiert sind. Die Teilchen weisen eine allgemein kugelförmige Form auf. Die Teilchen können strukturiert oder unstrukturiert sein. Strukturierte Teilchen umfassen Kern/Schale-Teilchen und Gradiententeilchen. Die Kern/Schale-Polymerpartikel können auch in mehrlappiger Form, Erdnusssschalen-, Ahornform oder Himbeerform hergestellt werden. Es wird weiter bevorzugt, dass in solchen Teilchen der Kern-Teil 20 bis 80 Gew.-% des Gesamtgewichts des Teilchens umfasst und der Schalenteil 80 bis 20 Gew.-% des Gesamtgewichts des Teilchens umfasst.

[0015] Die durchschnittliche Teilchengröße des Hybridlatex kann im Bereich von 25 bis 500 nm liegen. Bevorzugte Teilchengrößen liegen im Bereich von 50 bis 300 nm, bevorzugter von 100 bis 250 nm. Die Hybridlatex-Teilchen weisen im Allgemeinen eine kugelförmige Form auf.

[0016] Die Glasübergangstemperatur (T_g) des Acrylteils des Hybridharzes gemäß der Erfindung kann bis zu 100°C betragen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann, wenn eine Filmbildung des Latex bei Umgebungstemperaturen wünschenswert ist, diese Glasübergangstemperatur bevorzugt unter 70°C und am bevorzugtesten zwischen 0–60°C liegen.

[0017] Die acrylmodifizierten wässrigen Alkydharze der Erfindung werden durch Polymerisation mindestens eines latent oxidativ-funktionellen (LOF) acrylischen Monomers in Anwesenheit eines wässrigen Alkyds hergestellt, so dass genügend latente oxidative Funktionalität des acrylischen Monomers das Polymerisationsverfahren überlebt. Jedes in der Technik bekannte Polymerisationsverfahren kann verwendet werden. Die Polymerisation kann als Einstufen- oder Mehrstufen-Einspeisung stattfinden. Wenn eine Mehrstufen-Einspeisung verwendet wird, können eine oder mehrere Stufen ein LOF acrylisches Monomer enthalten. Verschiedene LOF Monomere können in verschiedenen Stufen verwendet werden. Copolymeren können als der acrylische Teil des

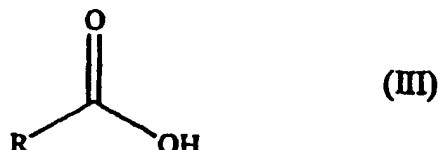
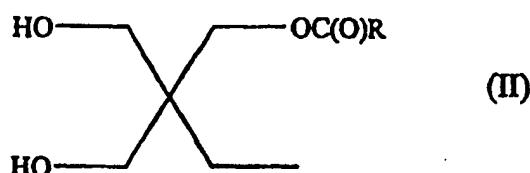
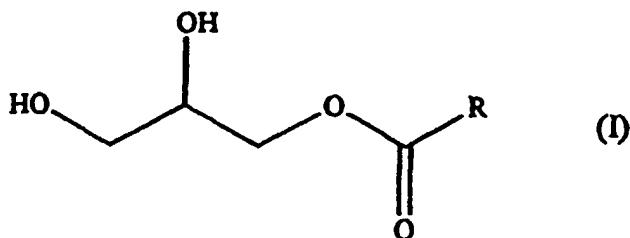
modifizierten Alkyds verwendet werden und können durch Copolymerisation anderer ethylenisch ungesättigter Monomere mit dem LOF acrylischen Monomer hergestellt werden. Vorzugsweise wird ein Emulsionspolymerisationsverfahren verwendet, da die Emulsionspolymerisation die Herstellung von Polymeren mit hohem Molekulargewicht bei niedriger Viskosität gestattet. Die Herstellung von Emulsionspolymeren von acrylmodifizierten wässrigen Alkydharzen, die eine latente oxidative Funktionalität enthalten, ist eine mögliche Lösung für eine Beschichtungsmasse, die unter einer Vielfalt von Härtungsbedingungen, z. B. Umgebung, thermisch und photochemisch, vernetzt.

Wässriges Alkydharz

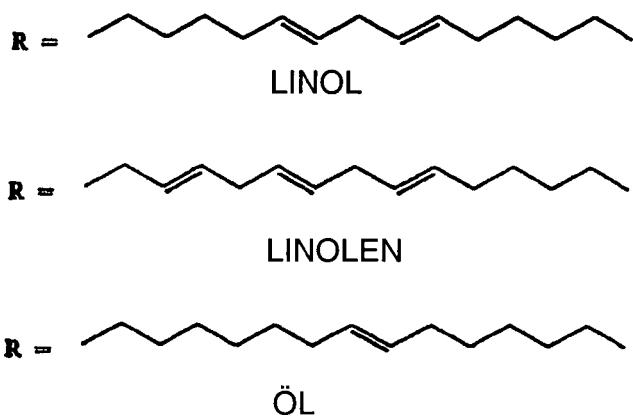
[0018] Bei einem wässrigen Alkydharz zur Verwendung in dem Latex auf Wasser-Basis der Erfindung kann es sich um irgendein in der Technik bekanntes wässriges Alkydharz handeln, einschließlich jedes in Wasser verteilbaren, in Wasser dispergierbaren oder durch Wasser zerkleinerbaren (d. h. fähig, in Wasser einzugehen) Alkydharzes, mit der Maßgabe, dass das wässrige Alkyd keine seitenständige Sulfonatgruppe enthält, um die Verteilbarkeit in Wasser, die Dispergierbarkeit in Wasser oder die Zerkleinerbarkeit durch Wasser zu verleihen. Wässrige Alkyde, die in der Erfindung nützlich sind, sind beispielsweise diejenigen mit anderen Gruppen, um die Verteilbarkeit in Wasser, die Dispergierbarkeit in Wasser oder die Zerkleinerbarkeit durch Wasser zu verleihen. Derartige Gruppen schließen seitenständige Carbonsäuregruppe sowie deren Salze oder Anhydride, seitenständige Polyethylenglycolgruppen und andere seitenständige hydrophile Gruppen ein. Das wässrige Alkyd kann auch unter Verwendung von in der Technik bekannten Co-Tensiden in Wasser verteilt, dispergiert oder durch Wasser zerkleinert werden. Beispiele für derartige Alkydharze sind in den U.S. Patenten Nr. 3,979,346, 3,894,978, 4,299,742, 4,301,048 und 4,497,933 beschrieben.

[0019] Allgemein können wässrige Alkydharze hergestellt werden, indem man eine einbasige Fettsäure, einen Fettester oder natürlich vorkommendes partiell verseiftes Öl; ein Glycol oder Polyol; und eine Polycarbonäure umsetzt.

[0020] Die einbasige Fettsäure, der Fettester oder das natürlich vorkommende partiell verseifte Öl ist vorzugsweise aus den Formel (I), (II) und (III) ausgewählt:



worin die Gruppe R eine (C₈-C₂₀)-Alkylgruppe ist. Bevorzugter ist die Gruppe R eine der folgenden:



[0021] Die einbasige Fettsäure, der Fettester oder das natürlich vorkommende partiell verseifte Öl wird vorzugsweise hergestellt, indem man eine Fettsäure oder ein Öl mit einem Polyol umsetzt. Beispiele für geeignete Öle umfassen Sonnenblumenöl, Canolaöl, dehydratisiertes Rizinusöl, Kokosnussöl, Maisöl, Baumwollsamenöl, Fischöl, Leinsamenöl, Oiticicaöl, Sojaöl und Tungöl, Tierfett, Rizinusöl, Schweineschmalz, Palmkernöl, Erdnussöl, Perillaöl, Safloröl, Talgöl und Walnussöl. Geeignete Beispiele für Fettsäuren allein oder als Komponenten von Öl umfassen Talgsäure, Sojasäure, Myristinsäure, Leinsamensäure, Crotonsäure, Versaticsäure, Kokosnussäure, Tallölfettsäure, Kolophoniumsäure, Neodecansäure, Neopentansäure, Isostearinsäure, 12-Hydroxystearinsäure und Baumwollsamensäure.

[0022] Das Glycol oder Polyol ist vorzugsweise aus aliphatischen, alicyclischen und Arylalkylglycolen ausgewählt. Geeignete Beispiele für Glycole umfassen Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, Pentaethylenglycol, Hexaethylenglycol, Heptaethylenglycol, Octaethylenglycol, Nonaeethylenglycol, Decaethylenglycol, 1,3-Propandiol, 2,4-Dimethyl-2-ethylhexan-1,3-diol, 2,2-Dimethyl-1,2-propandiol, 2-Ethyl-2-butyl-1,3-propandiol, 2-Ethyl-2-isobutyl-1,3-propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2,4-Tetramethyl-1,6-hexandiol, Thiodiethanol, 1,2-Cyclohexandimethanol, 1,3-Cyclohexandimethanol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 2,2,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiol, p-Xyldiol, Hydroxypivalylhydroxypivalat, 1,10-Decandiol, hydriertes Bisphenol A, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Erythrit, Threit, Dipentaerythrit, Sorbit, Glycerin, Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäureedianhydrid und Dimethylolpropionsäure.

[0023] Die Polycarbonsäure ist bevorzugt aus der Gruppe ausgewählt, die aus Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure(anhydrid), Adipinsäure, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Dodecandisäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Bernsteinsäure(anhydrid), 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Glutarsäure und deren Ester besteht.

[0024] Zusätzlich zu der Menge an Polyol, die mit der Fettsäure, dem Fettester oder dem natürlich vorkommenden partiell verseiften Öl gemäß dem bevorzugten Schritt umgesetzt wird, kann eine zusätzliche Menge eines Polyols oder anderen Verzweigungsmittels, wie einer Polycarbonsäure, verwendet werden, um das Molekulargewicht und die Verzweigung des wässrigen Alkydharzes zu erhöhen. Diese Verzweigungsmittel sind bevorzugt aus Trimethylolethan, Pentaerythrit, Erythrit, Threit, Dipentaerythrit, Sorbit, Glycerin, Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäureedianhydrid, Dimethylolpropionsäure und Trimethylolpropan ausgewählt.

[0025] Damit das Alkydharz als reaktives Filmbildungshilfsmittel (über oxidative Kupplung) in einem Hybrid-latex dienen und in den vernetzten Polymerfilm eingebaut werden kann, wird es bevorzugt, dass das Alkyd eine begrenzte Öllänge – lang, mittel oder kurz – aufweist. Die begrenzte Öllänge oder der Ölgehalt beträgt im Allgemeinen zwischen 20 Gew.-% und 90 Gew.-% in der Alkyd-Zusammensetzung, bezogen auf das Gesamtgewicht des Alkydharzes. Ein "langes" Ölalkyd weist eine Öllänge oder einen Ölgehalt von 60–90 Gew.-% auf, bezogen auf das Gesamtgewicht des Alkydharzes. Ein "mittleres" Ölalkyd weist einen Ölgehalt von 40–60 Gew.-% auf, bezogen auf das Gesamtgewicht des Alkydharzes. Ein "kurzes" Ölalkyd weist eine Öllänge oder einen Ölgehalt von 20–40 Gew.-% auf, bezogen auf das Gesamtgewicht des Alkydharzes.

Latent oxidativ-funktionelles (LOF) acrylisches Monomer

[0026] Ein in der Anwesenheit eines wässrigen Alkyds zu polymerisierendes latent oxidativ-funktionelles (LOF) acrylisches Monomer, um den Latex auf Wasser-Basis der Erfindung zu bilden, kann irgendein acrylisches Monomer mit mindestens einer latent oxidativ-funktionellen (LOF) Gruppe (d. h. Allyl, Vinyl, Acetacetoxy

oder Enamin) sein. Die LOF Gruppe ist eine seitenständige Einheit, die (i) das Polymerisationsverfahren überleben und (ii) an der oxidativen Vernetzung des modifizierten Alkyds teilnehmen oder diese fördern kann. Nach der Polymerisation des LOF acrylischen Monomers besitzt ein modifiziertes Alkyd der Erfindung ausreichend LOF Gruppen, um den Grad der Vernetzung, der normalerweise in Alkydharzen gefunden wird, zu erhöhen oder zu verstärken. Mit anderen Worten, es verbleiben ausreichend LOF Gruppen, um die wirksame Vernetzung des Alkyds zu erhöhen.

[0027] Die Anwesenheit einer LOF Gruppe an dem modifizierten Alkyd macht die Vernetzung bei oder nach der Filmbildung möglich. Bei einem modifizierten Alkyd der Erfindung kann die Vernetzung zwischen LOF Gruppen von (einem) acrylischen Monomer(en), zwischen einer LOF Gruppe eines acrylischen Monomers und einer ethylenisch ungesättigten Funktionalität des Alkyds oder zwischen ethylenisch ungesättigten Funktionalitäten des Alkyds stattfinden. Da sie in der Lage ist, eine oxidative Reaktion einzugehen, nimmt die LOF Gruppe an der oxidativen Vernetzung teil oder fördert diese als Quelle von freien Radikalen, um einen freien Radikalfloss zu erzeugen. Bevorzugt ist die LOF Gruppe eine ethylenische Unsättigung, wie, ohne darauf beschränkt zu sein, Allyl- und Vinylgruppen. Die LOF Gruppe kann ebenfalls bevorzugt eine Acetacetyl-Einheit oder Enamin-Einheit sein. Die Herstellung von Enaminen aus Acetacetylgruppen ist in den U.S. Patenten 5,296,530, 5,494,975 und 5,525,662 beschrieben.

[0028] Beispiele für acrylische Monomere mit latent oxidativ-funktionellen (LOF) Gruppen umfassen Allylmethacrylat, Vinylmethacrylat, Acetacetoxyethylmethacrylat, Hydroxybutenylmethacrylat, den Allyl- oder Diallylester von Maleinsäure und Poly(allylglycidylether).

[0029] Bei dem acrylischen Teil des modifizierten Alkyds kann es sich um ein Homopolymer oder ein Copolymer handeln. Das LOF acrylische Monomer kann bei der Polymerisation in Anwesenheit eines wässrigen Alkyds allein, als Mischung von LOF acrylischen Monomeren oder als eine Mischung eines LOF acrylischen Monomers und eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Comonomere zugesetzt werden. Beispiele für geeignete ethylenisch ungesättigte Comonomere umfassen styrolische Monomere, wie Styrol, α -Methylstyrol, Vinylnaphthalin, Vinyltoluol und Chlormethylstyrol; ethylenisch ungesättigte Spezies wie beispielsweise Methylacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, Ethylhexylacrylat, Ethylhexylmethacrylat, Octylacrylat, Octylmethacrylat, Glycidylmethacrylat, Carboimidmethacrylat, Alkylcrotonate, Vinylacetat, Di-n-butylmaleat und Di-octylmaleat, und Stickstoff-haltige Monomere umfassen t-Butylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid, 2-t-Butylaminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylacrylat, N-(2-Methacryloyloxyethyl)ethylenharnstoff und Methacrylamidoethylmethylenharnstoff. Vorzugsweise wird das LOF acrylische Monomer als Mischung von mindestens einem LOF acrylischen Monomer und einem ethylenisch ungesättigten Comonomer zugesetzt. Bevorzugter ist das ethylenisch ungesättigte Comonomer ein styrolisches Monomer.

Latizes auf Wasser-Basis

[0030] Ein Latex auf Wasser-Basis der Erfindung wird durch die Polymerisation mindestens eines latent oxidativ-funktionellen (LOF) acrylischen Monomers in Anwesenheit einer wässrigen Dispersion eines wässrigen Alkyds hergestellt. Ein Latex auf Wasser-Basis der Erfindung ist bei den gleichen pHs stabil wie Latizes, die aus herkömmlichen wässrigen Alkyden hergestellt sind. Jedoch sind, anders als Hybridlatizes der herkömmlichen wässrigen Alkyde, die wässrigen Hybridlatizes auf Alkyd-Basis der Erfindung bei $\text{pH} \leq 7$ stabil. In dem Latex auf Wasser-Basis der Erfindung liegt das modifizierte Alkyd allgemein als Teilchen in Wasser vor. Wie oben erörtert, verbleiben genügend LOF Gruppen, um eine oxidative Vernetzung von Filmen zu ermöglichen, die aus dem resultierenden Alkydlatex auf Wasser-Basis gebildet sind. Da die LOF Gruppen so wirken, dass sie die wirksame Vernetzung des Alkyds erhöhen, ermöglicht das Nachpolymerisationsüberleben von genügend LOF Gruppen nicht nur deren Coreaktivität mit anderen LOF Gruppen und/oder wässrige Alkydfunktionalität bei oder nach der Filmbildung, sondern fördert auch eine ähnliche oxidative Vernetzung zwischen wässrigen Alkydfunktionalitäten. Als Ergebnis einer derartigen Coreaktivität zwischen LOF Gruppen und/oder Alkydfunktionalitäten werden bessere Filmeigenschaften erzielt.

[0031] Wie oben erörtert, kann das LOF acrylische Monomer entweder als Mischung von mindestens einem LOF acrylischen Monomer oder als Mischung von mindestens einem LOF acrylischen Monomer und einem ethylenisch ungesättigten Comonomer zugesetzt werden. Die Zugabe des LOF acrylischen Monomers wird in einem Einstufen- oder Mehrstufen- (z. B. Kern-Schale-) Verfahren durchgeführt. Vorzugsweise wird das LOF acrylische Monomer in einem Einstufenverfahren zugesetzt. Durch Zugabe des LOF acrylischen Monomers oder der LOF acrylischen Monomere in einem Einstufenverfahren wird ein homogenes acrylisches Polymer (d.

h. einfaches Terpolymer) erzeugt, das eine genügende Zahl von LOF Gruppen (z. B. Allyl, Vinyl) enthält, die in der Lage sind, bei oder nach der Filmbildung mit anderen LOF Gruppen oder mit Alkydfunktionalität zu reagieren oder die Reaktion zwischen Funktionalitäten am Alkyd zu fördern. Die Zugabe des LOF acrylischen Monomers in einem Mehrstufenverfahren erzeugt ein heterogenes acrylisches Polymer. Beispielsweise kann in einem Zweistufenverfahren die erste Stufe der Zugabe ein Kern-Polymer aus bevorzugt einem acrylischen oder Styrol/acrylischen Polymer erzeugen, das häufig mit einem multifunktionellen Monomer, wie Trimethylolpropantriacylat, vorvernetzt wird. Die zweite Stufe der Zugabe erzeugt ein Schalenpolymer aus vorzugsweise einem Styrol/acrylischen Polymer, das einen hohen Gehalt an LOF Gruppen, wie reaktiven Allyl- und/oder Vinyl-Einheiten, enthält. Monomere zur Verwendung in derartigen Ein- oder Mehrstufen-Polymerisationsverfahren sind im U.S. Patent 5,539,073 beschrieben. Die LOF Gruppen können an den Enden des Polymers sowie entlang der Polymer-Hauptkette angeordnet sein.

[0032] Wie oben erörtert, wird der Latex auf Wasser-Basis der Erfindung vorzugsweise unter Emulsionspolymerisationsbedingungen hergestellt. Im Allgemeinen ist es bei der Emulsionspolymerisation der LOF acrylischen Polymerzusammensetzungen hauptsächlich die ethylenisch ungesättigte Einheit des Acryls, die eine Polymerisation eingeht, und nicht die LOF Gruppe. Wenn die LOF Gruppe an der Polymerisation teilnimmt, sind die Polymerisationsbedingungen derart, dass genügend LOF Gruppen überleben, um bei oder nach der Filmbildung oxidativ mit anderen LOF Gruppen und/oder mit Funktionalität des wässrigen Alkyds zu vernetzen und/oder eine oxidative Vernetzung zwischen Funktionalitäten des wässrigen Alkyds zu fördern. Das Überleben von LOF Gruppen, wie die Allyl- oder Vinyl-Einheiten, bei der Polymerisation kann erzielt werden, indem man die Unterschiede der Reaktivität der ethylenisch ungesättigten Gruppen handhabt. Beispielsweise weist die ethylenisch ungesättigte acrylische Einheit eines Allyl- oder Vinyl-funktionalisierten acrylischen Monomers eine größere Reaktivität bei der Polymerisation mit styrolischen Monomeren auf als die LOF Allyl- oder Vinyl-Einheit. Als Ergebnis enthält das resultierende Polymer LOF Gruppen. Eine Beschreibung der Handhabung von Allyl-funktionalisierten acrylischen Polymerzusammensetzungen, um das Überleben der Allyl-Einheit bei einer Emulsionspolymerisation zu fördern, kann im U.S. Patent 5,539,073 gefunden werden.

[0033] Vinyl-funktionalisierte acrylische Polymerzusammensetzungen können auf ähnliche Weise wie diejenige gehandhabt werden, die bei Allyl-funktionalisierten acrylischen Polymerzusammensetzungen angewendet wird.

[0034] Wenn die LOF Gruppe des acrylischen Polymers eine Acetacetoxy-Einheit ist, ist es unter Emulsionspolymerisationsbedingungen die ethylenisch ungesättigte Einheit, die polymerisiert. Die Acetacetoxy-Einheit bleibt durch das Polymerisationsverfahren unbeeinflusst und überlebt so.

[0035] Das Polymerisationsverfahren, durch welches die Hybridlatizes hergestellt werden, kann auch einen Initiator, ein Reduktionsmittel oder einen Katalysator erfordern. Geeignete Initiatoren umfassen herkömmliche Initiatoren, wie Ammoniumpersulfat, Ammoniumpercarbonat, Wasserstoffperoxid, t-Butylhydroperoxid, Ammonium- oder Alkalipersulfat, Dibenzoylperoxid, Laurylperoxid, Ditertiärbutylperoxid, 2,2'-Azobisisobutyronitril und Benzoylperoxid.

[0036] Geeignete Reduktionsmittel sind diejenigen, welche die Polymerisationsgeschwindigkeit erhöhen und schließen beispielsweise Natriumbisulfit, Natriumhydrogensulfit, Natriumformaldehydsulfoxylat, Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure und deren Mischungen ein.

[0037] Geeignete Katalysatoren sind diejenigen Verbindungen, welche die Zersetzung des Polymerisationsinitiators unter den Polymerisationsreaktionsbedingungen fördern, wodurch die Polymerisationsgeschwindigkeit erhöht wird. Geeignete Katalysatoren schließen Übergangsmetallverbindungen und Trockner ein. Beispiele für derartige Katalysatoren umfassen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat, Eisen(II)-chlorid, Kupfer(II)-sulfat, Kupfer(II)-chlorid, Cobaltacetat, Cobalt(II)-sulfat und deren Mischungen.

[0038] Gegebenenfalls kann bei der Suspensions- oder Emulsionspolymerisationsherstellung eines Hybrid-latex der Erfindung ein herkömmliches Tensid oder eine Kombination von Tensiden als Costabilisator oder Cotensid verwendet werden, wie ein anionischer oder nichtionischer Emulgator. Beispiele für bevorzugte Tenside umfassen Alkali- oder Ammoniumalkylsulfat, Alkylsulfonsäure oder Fettsäure, oxyethyliertes Alkylphenol oder jede Kombination von anionischem oder nichtionischem Tensid. Ein bevorzugteres Tensid-Monomer ist HITENOL HS-20 (welches ein Polyoxyethylenalkylphenyletherammoniumsulfat ist, das von DKS International, Inc., Japan, erhältlich ist). Eine Liste von geeigneten Tensiden ist in der Abhandlung: McCutcheon's Emulsifiers & Detergents, North American Edition and International Edition, MC Publishing Co., Glen Rock, NJ, 1993, erhältlich. Vorzugsweise wird ein herkömmliches Tensid oder eine Kombination von Tensiden verwendet, wenn

der Alkydteil des Hybridharzes bis zu 35 Gew.-%, im Allgemeinen 5–20 Gew.-% der Gesamtfeststoffe des Latex darstellt.

[0039] Wenn der resultierende Hybridlatex mit Trocknersalzen formuliert wird, die typisch in Alkydbeschichtungsmassen verwendet werden, und LOF Einheiten in dem acrylischen Teil des Hybrids anwesend sind, werden unter anderen Eigenschaften bedeutende Verbesserungen bei dem Latexgelbruchteil und -quellverhältnis (LGB bzw. LQV) beobachtet. Während der Alkydteil des Hybridlatex eine bedeutende Rolle sowohl bei der Stabilisierung des Latex als auch bei der Verbesserung der Filmbildung spielt, ist es die Anwesenheit des LOF acrylischen Teils des Hybrids, die bessere physikalische und mechanische Filmegenschaften ermöglicht. Die verbesserten Eigenschaften stehen mit einer größeren Vernetzungsdichte als derjenigen in Beziehung, die bei Hybridharzen beobachtet wird, die keine LOF Acryle enthalten.

[0040] Im Allgemeinen stellt der Alkydteil des Hybridharzes 5–60 Gew.-%, bevorzugt etwa 10–50 Gew.-%, bevorzugter 20–40 Gew.-% der Gesamtfeststoffe des Latex dar, während der acrylische Teil des Hybridlatex 30–90 Gew.-%, bevorzugt 50–80 Gew.-%, bevorzugter 60–80 Gew.-% der Gesamtfeststoffe des Latex darstellt. Derartige Hybridlatizes können weiter in Beschichtungsmassen verwendet werden.

[0041] Eine Beschichtungsmasse der Erfindung enthält einen Latex aus einer acrylmodifizierten wässrigen Alkyd-Dispersion der Erfindung und kann durch in der Technik bekannte Verfahren hergestellt werden, z. B. wie es in den U.S. Patenten Nr. 4,698,391, 4,737,551 und 3,345,313 offenbart ist. Beispiele für derartige Beschichtungsmassen umfassen beispielsweise Architekturbeschichtungsmittel, Wartungsbeschichtungsmittel, industrielle Beschichtungsmittel, Automobilbeschichtungsmittel, Textilbeschichtungsmittel, Druckfarben/Tinten, Klebstoffe und Beschichtungsmittel für Papier, Holz und Kunststoffe. Beschichtungsmassen der Erfindung enthalten deutlich weniger Lösungsmittel, weniger als 25 Gew.-% bis so wenig wie 1 Gew.-% und sogar null VOC-Gehalt. Der wässrige Alkydteil des Hybridharzes behält die wünschenswerten Eigenschaften eines Alkyds, während der LOF acrylische Teil des Harzes die oxidative Vernetzungsfähigkeit des Hybridalkydharpzes bei Umgebungstemperatur ergänzt oder verstärkt. Die Beschichtungsmassen der Erfindung erzeugen Überzüge, die einen hohen Glanz, eine schnelle Härtung und eine gute Säure- und Alkalibeständigkeit aufweisen.

[0042] Die Beschichtungsmassen können unter Verwendung von in der Technik bekannten Verfahren (z. B. durch Sprühauftagung von $7,6 \times 10^{-5}$ bis 0,0001 m (3 bis 4 Mil) nassem Überzug auf einer Metallplatte und 30-minütiges Erwärmen in einem Umluftofen bei 150°C) auf ein Substrat aufgetragen werden. Bei dem Substrat kann es sich um irgendein übliches Substrat, wie Papier, Polyesterfolien, wie Polyethylen und Polypropylen, Metalle, wie Aluminium und Stahl, Glas und Urethan-Elastomere und grundierte (angestrichene) Substrate handeln. Die Beschichtungsmassen der Erfindung können bei Raumtemperatur (Umgebungshärtung), bei erhöhten Temperaturen (Wärmehärtung) gehärtet werden oder photochemisch gehärtet werden.

[0043] Eine Beschichtungsmasse der Erfindung kann weiter Beschichtungsmitteladditive enthalten. Beispiele für derartige Beschichtungsmitteladditive umfassen ein oder mehrere Egalisier-, Fließverbesserungs- und Verlaufmittel, wie Silicone, Fluorkohlenstoffe oder Cellulose-Derivate; Streckmittel; reaktive Koaleszenzhilfsmittel, wie diejenigen, die im U.S. Patent Nr. 5,349,026 beschrieben sind; Weichmacher; Mattierungsmittel; Pigmentbenetzungs- und Dispergiermittel und Tenside; Ultraviolet- (UV-) Absorptionsmittel; UV-Lichtstabilisatoren; tönende Pigmente; Färbemittel; Entschäumungs- und Schaumverhütungsmittel; Antiabsetz-, Lackläuferverhinderungs- und Eindickungsmittel; Hautverhütungsmittel; Ausschwimm- und Aufschwimm-Verhütungsmittel; Biocide, Fungizide und Schimmelverhütungsmittel; Korrosionsinhibitoren; Verdickungsmittel; und Koaleszenzmittel. Spezielle Beispiele für derartige Additive können in Raw Materials Index, veröffentlicht von der National Paint & Coatings Association, 1500 Rhode Island Avenue, N.W., Washington, D.C. 20005, gefunden werden. Weitere Beispiele für derartige Additive und für das Emulsionspolymerisationsverfahren können im U.S. Patent Nr. 5,371,148 gefunden werden.

[0044] Beispiele für Mattierungsmittel umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, synthetisches Siliciumdioxid, das von der Davison Chemical Division der W. R. Grace & Company unter dem Handelsnamen SYLOID® erhältlich ist; Polypropylen, das von Hercules Inc. unter dem Handelsnamen HERCOFLAT® erhältlich ist; und synthetisches Silicat, das von J. M. Huber Corporation unter dem Handelsnamen ZEOLEX® erhältlich ist.

[0045] Beispiele für Dispergiermittel und Tenside umfassen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Natriumbis(tridecyl)sulfosuccinat, Di-(2-ethylhexyl)natriumsulfosuccinat, Natriumdihexylsulfosuccinat, Natriumdicyclohexylsulfosuccinat, Diethylnatriumsulfosuccinat, Natriumdiisobutylsulfosuccinat, Dinatriumisodecylsulfosuccinat, ethoxylierten Alkoholhalbester von Dinatriumsulfobornsteinsäure, Dinatriumalkylamidopolyethoxysulfosuccinat, Tetranatrium-N-(1,2-dicarboxyethyl)-N-octadecylsulfosuccinamat, Dinatrium-N-octasulfosuccinamat,

sulfatiertes ethoxyliertes Nonylphenol und 2-Amino-2-methyl-1-propanol.

[0046] Beispiele für Viskositäts-, Suspendier- und Verlaufmittel umfassen Polyaminoamidphosphat, Carbonsäuresalze von Polyaminamiden mit hohem Molekulargewicht und Alkylenaminsalze von ungesättigter Fettssäure, alle erhältlich von BYK Chemie U.S.A. unter dem Handelsnamen ANTI TERRA. Weitere Beispiele umfassen Polysiloxan-Copolymere, Polyacrylat-Lösung, Celluloseester, Hydroxyethylcellulose, hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Polyamidharz, Polyolefinwachs, Carboxymethylcellulose, Ammoniumpolyacrylat, Natriumpolyacrylat, Hydroxypropylmethylcellulose, Ethylhydroxyethylcellulose, Polyethylenoxid und Guargummi. Andere Beispiele für Verdickungsmittel umfassen die assoziativen Methylen/Ethylenoxid-Verdickungsmittel und wasserlöslichen carboxylierten Verdickungsmittel, wie beispielsweise UCAR POLYPHOBE® von Union Carbide.

[0047] Mehrere Marken-Schaumverhütungsmittel sind im Handel erhältlich und schließen beispielsweise BU-BREAK® von Buckman Laboratories Inc., BYK® von BYK Chemie, U.S.A., FORMASTER® und NOPCO® von Henkel Corp./Coating Chemicals, DREWPLUS® der Drew Industrial Division der Ashland Chemical Company, TRY SOL® und TROYKYD® von Troy Chemical Corporation und SAG® von Union Carbide Corporation ein.

[0048] Beispiele für Fungizide, Schimmelverhütungsmittel und Biozide umfassen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, 4,4-Dimethyloxazolidin, 3,4,4-Trimethyloxazolidin, modifiziertes Bariummetaborat, Kalium-N-hydroxymethyl-N-methyldithiocarbamat, 2-(Thiocyanomethylthio)benzothiazol, Kaliumdimethyldithiocarbamat, Adamantan, N-(Trichlormethylthio)phthalimid, 2,4,5,6-Tetrachlorisophthalonitril, Orthophenylphenol, 2,4,5-Trichlorphenol, Dehydroessigsäure, Kupfernaphthenat, Kupferoctoat, organisches Arsen, Tributylzinnoxid, Zinknaphthenat und Kupfer-8-chinolinat.

[0049] Beispiele für UV-Absorptionsmittel und UV-Lichtstabilisatoren schließen unter anderem substituiertes Benzophenon, substituierte Benzotriazole, gehinderte Amine und gehinderte Benzoate, erhältlich von American Cyanamid Company unter dem Handelsnamen CYASORB UV, und Diethyl-3-acetyl-4-hydroxybenzylphosphanat, 4-Dodecyloxy-2-hydroxybenzophenol und Resorcinolmonobenzoat ein.

[0050] Beispiele für Lösungsmittel und Koaleszenzmittel sind wohlbekannt und schließen, ohne darauf beschränkt zu sein, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek-Butanol, Isobutanol, Ethylenglycolmonobutylether, Propylenglycol-n-butylether, Propylenglycolmethylether, Propylenglycolmonopropylether, Dipropylenglycolmethylether, Diethylenglycolmonobutylether, Trimethylpentandiolmonoisobutyrat, Ethylenglycolmonoocetylather, Diacetonalkohol und TEXANOL®-Esteralkohol (Eastman Chemical Company) ein. Derartige Lösungsmittel und Koaleszenzhilfsmittel können auch reaktive Lösungsmittel und Koaleszenzhilfsmittel einschließen, wie Diallylphthalat, SANTOLINK XI-100®-Polyglycidylallylether von Monsanto und andere, wie in den U.S. Patenten Nr. 5,349,026 und 5,371,141 beschrieben.

[0051] Pigmente, die zur Verwendung in den Beschichtungsmassen nützlich sind, die von der Erfindung in Betracht gezogen werden, sind die typischen organischen und anorganischen Pigmente, die dem Fachmann auf dem Gebiet der Oberflächenbeschichtung wohlbekannt sind, insbesondere diejenigen, die im Colour Index, 3. Aufl., 2. Rev., 1982, veröffentlicht von der Society of Dyers and Colourists in Verbindung mit der American Association of Textile Chemists and Colorists, aufgeführt sind. Beispiele umfassen die folgenden: Titandioxid, Baryterden, Ton oder Calciumcarbonat, CI Pigment White 6 (Titandioxid); CI Pigment Red 101 (rotes Eisenoxid); CI Pigment Yellow 42; CI Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4 (Kupferphthalocyanine); CI Pigment Red 49:1 und CI Pigment Red 57:1. Färbemittel wie Phthalocyaninblau, Molybdatorange oder Ruß sind ebenfalls für die Beschichtungsmassen der Erfindung geeignet.

[0052] Die folgenden Beispiele werden angegeben, um die Erfindung zu erläutern. Es sollte jedoch verstanden werden, dass die Erfindung nicht auf die speziellen Bedingungen oder Einzelheiten, die in den Beispielen beschrieben sind, beschränkt werden sollte.

[0053] Die Beispiele für verschiedene Beschichtungsmassen der Erfindung verwenden die folgenden, oben nicht beschriebenen Materialien:

COBALT HYDROCURE® II, Trockner, verkauft von OMG, Cleveland, Ohio

DOWFAX® 2A1, Tensid von Dow Chemical, Midland, Michigan

KELSOL® 3960-B2G-75, 3922-G-80, 3964-B2G-70 und 3904-BG4-75, durch Wasser zerkleinbare Alkyde, die von Reichhold Chemical, Research Triangle Park, North Carolina, verkauft werden

TERGITOL® 15-5-40, Tensid, verkauft von Union Carbide Chemical and Plastics Co., Danbury, CT

TEXANOL®, Esteralkohol-Koaleszenzmittel, verkauft von Eastman Chemical Company, Kingsport, TN

[0054] Die folgenden Verfahren wurden verwendet, um die Überzüge und Filme zu bewerten, die gemäß der Erfindung hergestellt wurden.

FILMGELBRUCHTEIL/QUELLVERHÄLTNIS

[0055] Die Filmquellverhältnisse (FQV) wurden durch Bestimmung des Verhältnisses des unlöslichen Polymergewichtsbruchteiles, der in Aceton gequollen ist (bezüglich Gewicht), zum Trockengewicht des unlöslichen Gewichtsbruchteils in einer trockenen Filmprobe erhalten.

[0056] Das verwendete Verfahren ist wie folgt: Bei jeder Probenbestimmung wurden ein 10,16 cm × 10,16 cm 0,044 mm- (4" × 4" 325 Mesh-) Stahlsieb und ein Metallwägeschiffchen im Ofen erhitzt, 30 Minuten abgekühlt und gewogen (W1 bzw. W2). Nachdem der Latexfilm getrocknet ist und über die erforderliche Anzahl von Tagen bei Raumtemperatur gehalten wurde, wird ein Stück des Films ausgeschnitten, gewogen (W3), in einen Aluminiumtiegel gegeben und auf die Seite gestellt. Eine weitere Filmprobe wird ausgeschnitten, gewogen (W4) und mit überschüssigem Lösungsmittel in einem Schraubdeckelglas 16 Stunden bei konstanter Temperatur auf ein Schüttelbad gegeben. Das Filmgel wird gewonnen, indem man die Lösung plus nasse Feststoffe durch das Sieb gießt und das Sieb plus zurückgehaltene nasse Feststoffe wiegt (W5). An diesem Punkt werden das Sieb plus Feststoffe und die Filmprobe in dem Aluminiumschiffchen in einem Vakuumofen bei 80°C zu konstantem Gewicht getrocknet, und das Gewicht des Siebs plus trockener Feststoffe (W6) und der Filmprobe in dem Aluminiumschiffchen (W7) werden erhalten. Die Berechnungen sind nachstehend gezeigt.

$$FGB = (W6 - W1)/[W4 * ((W7 - W2)/W3)]$$

$$FQV = (W5 - W1)/(W6 - W1)$$

Beispiele 1–8: Herstellung von KELSOL®-Alkyd/Acrylhybriden

[0057] Eine Reihe von Alkyd/Acrylhybriden wurde unter Verwendung der in Tabelle 1 gezeigten dispergierbaren KELSOL-Alkydharze hergestellt. Die Hybride unterscheiden sich im LOF-Gehalt, im Alkydgehalt und im Alkyd-Typ.

[0058] Ein allgemeines Verfahren für die Herstellung dieser Materialien ist wie folgt: In einen 500 ml-Reaktor wurden geeignete Mengen an demineralisiertem Wasser und Alkyd gegeben, zusammen mit ausreichend Ammoniumhydroxid, um auf pH 8,0 einzustellen. Dieser Reaktor-Inhalt wurde auf 82°C erwärmt, zu welchem Zeitpunkt 2,06 g Dowfax 2A1 (Natriumdodecyldiphenyloxiddisulfonat, erhältlich von Dow Chemical) und 0,93 g Ammoniumpersulfat in 22 g Wasser über 240 Minuten in den Reaktor eingetragen wurden. Gleichzeitig wurden über 225 Minuten 176 g der in Tabelle 2 gezeigten Monomermischung zugesetzt. Am Ende der 225 Minuten wurden 9 g Methylmethacrylat über 15 Minuten dazugegeben. Nach Beendigung der Zugaben wurde der Reaktor eine Stunde bei 82°C gehalten, dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Schließlich wurden 0,2 g tert-Butylhydroperoxid in 2,75 g Wasser und 0,2 g Natriumformaldehydsulfoxylat in 2,75 g Wasser unter Mischen zu dem Latex gegeben. Der Latex wurde dann durch ein 100 Mesh-Drahtsieb filtriert. Die Teilchengröße, der pH und die Prozent Feststoffe der resultierenden Hybridlatizes sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 1. Dispergierbare KELSOL-Alkydharze

KELSOL-Alkyd	Prozent Feststoffe	Säurezahl
3922-G-80	80	52-58
3960-B2G-75	75	37-41
3964-B2G-70	70	38-42
3904-BG4-75	75	38-42

Tabelle 2.

Latex	KELSOL-Alkyd-Typ	Gew.% Alkyd ¹	Monomer-Mischungsverhältnis MMA/BA/AAEM ²	Teilchengröße (nm)	pH	Tg (°C)	Ausschuss (g)	Prozent Feststoffe
1	3922-G80	9,1	60/40	60	6,0	27	14,5	47,1
2	3922-G80	9,1	55/35/10	68	5,4	37	2,3	44,8
3	3922-G80	9,1	50/30/20	82	5,5	38	5,9	47,0
4	3922-G80	16,7	55/35/10	48	6,0	31	1,4	44,9
5	3922-G80	23,1	55/35/10	41	6,2	29	2,9	44,9
6	3960-B2G-75	9,1	55/35/10	92	5,7	-	22,1	44,9
7	3964-B2G-70	9,1	55/35/10	78	5,5	-	4,6	44,9
8	3904-BG4-75	9,1	55/35/10	85	5,7	-	4,8	45,1

¹Gew.-%, bezogen auf Gesamt-Polymerfeststoffe.

²– Methylmethacrylat; BA – Butylacrylat; AAEM – Acetacetoxyethylmethacrylat.

Beispiel 9: Filmgelbruchteile und Filmquellverhältnisse der Beispiele 1–8

[0059] Bei jedem Latex der Beispiele 1–8 wurden 0,32 g 28%-iges Ammoniumhydroxid, 2,7 g einer 25%-igen wässrigen Lösung von TERGITOL 15-S-40, 1,1 g TEXANOL und 0,45 g COBALT HYDROCURE II zu 50 g Latex gegeben. Filme wurden gegossen und eine Woche bei Raumtemperatur an Luft getrocknet. Die Filmgelbruchteile (FGB) und die Filmquellverhältnisse (FQV) wurden wie oben bestimmt, außer dass Tetrahydrofuran (THF) anstelle von Aceton als Lösungsmittel verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

[0060] Beispiel 1 als die nicht-funktionelle Kontrolle wies ein viel höheres FQV und einen viel niedrigeren FGB auf als die Systeme, die AAEM als die LOF enthielten. Beispiel 3, welches den höchsten Gehalt an LOF aufwies, wies das niedrigste FQV und den höchsten FGB auf.

Tabelle 3. Filmquellverhältnisse und Filmgelbruchteile der Beispiele 1–8

Latex Beispiel	Filmquellverhältnis	Filmgelbruchteile
1	33,9	0,36
2	8,7	0,80
3	3,9	0,89
4	6,6	0,81
5	6,3	0,82
6	17,1	0,57
7	15,3	0,62
8	9,2	0,76

Patentansprüche

1. Acryl-modifiziertes Alkyd, umfassend das Polymerisationsprodukt von mindestens einem latent oxidativ funktionellen Acryl-Monomer in Anwesenheit eines wässrigen Alkyds, mit der Maßgabe, dass das wässrige Alkyd keine seitenständige Sulfonatgruppe enthält, wobei das Acryl-modifizierte Alkyd latent oxidativ funktionelle Gruppen enthält, um die Vernetzung des Acryl-modifizierten Alkyds bei der Aufbringung auf ein Substrat zu steigern, wobei die latent oxidativ funktionelle Gruppe aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Allyl, Vinyl, Acetacetyl und Enamin besteht.
2. Acryl-modifiziertes Alkyd nach Anspruch 1, in dem das latent oxidativ funktionelle Acryl-Monomer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Allylmethacrylat, Vinylmethacrylat, Acetacetoxyethylmethacrylat, Hydroxybutenylmethacrylat, einem Allylester von Maleinsäure, einem Diallylester von Maleinsäure und Poly(allylglycidylether) besteht.
3. Acryl-modifiziertes Alkyd nach Anspruch 1, in dem das latent oxidativ funktionelle Acryl-Monomer eine Mischung von mindestens einem latent oxidativ funktionellen Acryl-Monomer und mindestens einem ethylenisch ungesättigten Comonomer ist.
4. Acryl-modifiziertes Alkyd nach Anspruch 3, in dem das ethylenisch ungesättigte Comonomer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Styrol, α -Methylstyrol, Vinylnaphthalin, Vinyltoluol, Chlormethylstyrol, Methylacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, Ethylhexylacrylat, Ethylhexylmethacrylat, Octylmethacrylat, Glycidylmethacrylat, Carbodiimidmethacrylat, Alkylcrotonaten, Vinylacetat, Di-n-butylmaleat, Diocetylmaleat, t-Butylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylamid, 2-t-Butylaminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylacrylat, N-(2-Methacryloyloxyethyl)ethylenharnstoff und Methacrylamidoethylethylenharnstoff besteht.
5. Acryl-modifiziertes Alkyd nach Anspruch 4, in dem das ethylenisch ungesättigte Comonomer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Styrol, α -Methylstyrol, Vinylnaphthalin, Vinyltoluol und Chlormethylstyrol besteht.
6. Latex auf Wasser-Basis, umfassend Wasser und ein Acryl-modifiziertes Alkyd nach Anspruch 1, welches das Polymerisationsprodukt von mindestens einem latent oxidativ funktionellen Acryl-Monomer in Anwesenheit einer wässrigen Dispersion eines wässrigen Alkyds umfasst, mit der Maßgabe, dass das wässrige Alkyd keine seitenständige Sulfonatgruppe enthält, wobei das latent oxidativ funktionelle Acryl-modifizierte Alkyd latent oxidativ funktionelle Gruppen enthält, um die Vernetzung des latent oxidativ funktionellen Acryl-modifizierten Alkyds bei der Aufbringung auf ein Substrat zu steigern, wobei die latent oxidativ funktionelle Gruppe aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Allyl, Vinyl, Acetacetyl und Enamin besteht.
7. Latex auf Wasser-Basis nach Anspruch 6, in dem das Acryl-modifizierte Alkyd 5–60 Gew.-% eines wässrigen Alkyds, bezogen auf die Gesamtfeststoffe des Latex, und 40–95 Gew.-% des latent oxidativ funktionellen Acryl-Monomers, bezogen auf die Gesamtfeststoffe des Latex, umfasst.
8. Latex auf Wasser-Basis nach Anspruch 6, der weiter ein Cotensid umfasst und in dem das wässrige Alkydharz 5–35 Gew.-% der Gesamtfeststoffe des Latex umfasst.
9. Latex auf Wasser-Basis nach Anspruch 6, in dem das latent oxidativ funktionelle Acryl-Monomer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Allylmethacrylat, Vinylmethacrylat, Acetacetoxyethylmethacrylat, Hydroxybutenylmethacrylat, einem Allylester von Maleinsäure, einem Diallylester von Maleinsäure und Poly(allylglycidylether) besteht.
10. Latex auf Wasser-Basis nach Anspruch 6, in dem das latent oxidativ funktionelle Acryl-Monomer eine Mischung von mindestens einem latent oxidativ funktionellen Acryl-Monomer und mindestens einem ethylenisch ungesättigten Comonomer ist.
11. Latex auf Wasser-Basis nach Anspruch 10, in dem das ethylenisch ungesättigte Comonomer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Styrol, α -Methylstyrol, Vinylnaphthalin, Vinyltoluol, Chlormethylstyrol, Methylacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, Ethylhexylacrylat, Ethylhexylmethacrylat, Octylacrylat, Glycidylmethacrylat, Carbodiimidmethacrylat, Alkylcrotonaten, Vinylacetat, Di-n-butylmaleat, Diocetylmaleat,

maleat, t-Butylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminopropylmethacrylamid, 2-t-Butylaminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylacrylat, N-(2-Methacryloyloxyethyl)ethylenharnstoff und Methacrylamidoethylenharnstoff besteht.

12. Beschichtungsmittelzusammensetzung, umfassend einen Latex auf Wasser-Basis nach Anspruch 6 und mindestens ein Additiv, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Fließverbesserungs- und Verlaufmitteln, Streckmitteln, reaktiven Koaleszenzhilfsmitteln, Weichmachern, Mattierungsmitteln, Pigmentbenetzungs- und -dispergiermitteln und Tensiden, Ultraviolett-(UV-) Absorptionsmitteln, UV-Lichtstabilisatoren, tönenden Pigmenten, Färbemitteln, Entschäumungs- und Schaumverhütungsmitteln, Absetzverhinderungsmitteln, Antiläuferbildungs- und Konsistenzmitteln, Hautverhütungsmitteln, Ausschwimmverhütungs- und Aufschwimmverhütungsmitteln, Bioziden, Fungiziden und Schimmelverhütungsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Verdickungsmitteln und Koaleszenzmitteln besteht.

13. Verfahren zur Herstellung eines Latex auf Wasser-Basis nach Anspruch 6, umfassend den Schritt des Polymerisierens von mindestens einem latent oxidativ funktionellen Acryl-Monomer in Anwesenheit einer wässrigen Dispersion eines wässrigen Alkyds, mit der Maßgabe, dass das wässrige Alkyd keine seitenständige Sulfonatgruppe enthält, für das Überleben der latent oxidativen Funktionalität des Acryl-Monomers, wobei das Acryl-modifizierte Alkyd des Latex latent oxidativ funktionelle Gruppen enthält, um die Vernetzung des Acryl-modifizierten Alkyds nach der Aufbringung auf ein Substrat zu steigern, wobei die latent oxidativ funktionelle Gruppe aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Allyl, Vinyl, Acetacetyl und Enamin besteht.

14. Verfahren nach Anspruch 13, in dem das latent oxidativ funktionelle Acryl-Monomer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Allylmethacrylat, Vinylmethacrylat, Acetacetoxyethylmethacrylat, Hydroxybutenylmethacrylat, einem Allylester von Maleinsäure, einem Diallylester von Maleinsäure und Poly(allylglycidylether) besteht.

15. Verfahren nach Anspruch 13, in dem die Polymerisation eine Emulsionspolymerisation ist.

16. Verfahren nach Anspruch 13, in dem das latent oxidativ funktionelle Acryl-Monomer eine Mischung von mindestens einem latent oxidativ funktionellen Acryl-Monomer und mindestens einem ethylenisch ungesättigten Comonomer ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen