

(19)



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 411 998 B**

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: A 9/2002
(22) Anmeldetag: 02.01.2002
(42) Beginn der Patentdauer: 15.01.2004
(45) Ausgabetag: 26.08.2004

(51) Int. Cl.⁷: **C09D 175/04**
C09D 7/12

(56) Entgegenhaltungen:
EP 0367051A EP 0648794A WO 90/06330A
JP 04-081406A

(73) Patentinhaber:
SURFACE SPECIALTIES AUSTRIA GMBH
A-8402 WERNDORF, STEIERMARK (AT).

(72) Erfinder:
SCHAFHEUTLE MARKUS DR.
GRAZ, STEIERMARK (AT).
BURKL JULIUS
GRAZ, STEIERMARK (AT).

(54) OBERFLÄCHENSCHUTZ FÜR LACKIERTE FLÄCHEN

AT 411 998 B

(57) Verwendung einer wäßrigen Dispersion als Oberflächenschutz für Metalle oder lackierte Flächen, der ohne Beschädigung des Substrats durch Abreißen zu lösen ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion enthaltend ein hochmolekulares Polyurethan A sowie Additive B, wobei die Polyurethane einen zahlenmittlere molare Masse von mindestens 10 kg/mol und eine gewichtsmittlere molare Masse von mindestens 20 kg/mol aufweisen, und daß die Additive B Mercaptangruppen, Hydrazidgruppen und/oder N-Alkylamidgruppen aufweisen, unter Verdunstung des Wassers eine Schicht auf der zu schützenden Oberfläche bildet, und Verfahren zum Herstellen eines abziehbaren Oberflächenschutzes auf Metallflächen und lackierten Flächen.

Die Erfindung betrifft einen Oberflächenschutz für lackierte Flächen sowie ein Verfahren zu dessen Applikation.

Kraftfahrzeuge werden nach ihrer Produktion mit einem Oberflächenschutz versehen, der den Lack des Kraftfahrzeuges bis zur Auslieferung beim Kunden gegen aggressive Umwelteinflüsse schützen soll. Insbesondere bei Kraftfahrzeugen, die ohne Kundenbestellung auf Vorrat produziert werden, ist eine Standzeit bis zur Auslieferung bis zu mehreren Monaten möglich, so daß hier der Oberflächenschutz unumgänglich ist. Ein solcher Oberflächenschutz wird üblicherweise nur auf den Lack und nicht auf die Scheiben aufgetragen, wobei insbesondere die im wesentlichen horizontalen Flächen des Kraftfahrzeuges zu schützen sind. Die Scheiben werden freigehalten, damit das Kraftfahrzeug fahrbereit bleibt, um beispielsweise verladen oder zur Vervollständigung seiner Einrichtung (Anbauteile) in die Produktion zurückgefahren zu werden.

Üblicherweise kommen hierfür Wachskonservierungen zur Anwendung, die jedoch den Einsatz eines Lösungsmittels erforderlich machen. Eine Alternative hierzu ist eine Schutzfolie, die jedoch neben ihren verhältnismäßig hohen Materialkosten aufwendig von Hand aufzubringen ist, so daß die Gesamtkosten des Oberflächenschutzes erheblich sind.

In der EP-A 0 367 051 werden lagerstabile wäßrige selbstvernetzende Polyurethan-Dispersionen beschrieben, wobei die Polyurethane einen spezifischen Carbonylgruppengehalt von $n(\text{CO}) / m(\text{PU}) = 0,1$ bis $2,2$ mol/kg aufweisen müssen, wobei $n(\text{CO})$ die Stoffmenge der Carbonylgruppen und $m(\text{PU})$ die Masse des Polyurethans (Festharzes) ist. Zur Härtung dienen Polyhydrazide, die in einer solchen Menge eingesetzt werden, daß das Stoffmengenverhältnis von Carbonyl- zu Hydrazidgruppen $0,1$ bis $1,1$ mol/mol beträgt.

In der EP-A 0 648 794 werden ebenfalls wäßrige vernetzbare Dispersionen beschrieben, enthaltend ein Carbonylgruppen-haltiges Polyurethan und ein weiteres Carbonylgruppen-haltiges Copolymer sowie eine Hydrazidverbindung mit mindestens zwei Hydrazidgruppen als Vernetzer. Die Stoffmenge an Hydrazidgruppen beträgt dabei $0,01$ bis 2 mol je 1 mol Carbonylgruppen.

Die WO-A 90/06330 betrifft wäßrige Polyurethan- und Polyurethan-Harnstoff-Dispersionen, denen zur Kettenverlängerung unter anderem Di- oder Polyhydrazide zugesetzt werden. Die Dispersionen werden zum Heißversiegeln von textilen Flächengebilden oder zum Beflocken elastomerer Formkörper eingesetzt.

In der JP-A 04-081406 werden Polyurethan-Acrylatcopolymerisate beschrieben, die durch Polymerisation von Acrylmonomeren mit Carbonylgruppen in Gegenwart eines Polyurethans erhalten werden, und die mit einem Vernetzer mit zwei Hydrazidgruppen vermischt werden.

Zum temporären Schutz von neu hergestellten und frisch lackierten Kraftfahrzeugen ist es von besonderer Bedeutung, daß der Oberflächenschutz weder die Lackschicht während der Applikation oder kurz danach angreift, noch durch übermäßige Haftung entweder nicht oder nur mit unverhältnismäßigem Kraftaufwand entfernbar ist oder beim Entfernen die Lackschicht zerstört.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, einen Oberflächenschutz für unlackierte und lackierte Flächen, insbesondere für Kraftfahrzeuge bereitzustellen, der schnell aufzubringen und leicht sowie ohne Beschädigung des Substrats wieder zu entfernen ist und ohne erhebliche Mengen an Lösungsmittel auskommt.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung einer wäßrigen Dispersion von speziellen hochmolekularen Polyurethanen mit speziellen Additiven.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung einer wäßrigen Dispersion als Oberflächenschutz für Metalle oder lackierte Flächen, der ohne Beschädigung des Substrats durch Abreißen zu lösen ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion enthaltend ein hochmolekulares Polyurethan **A** sowie Additive **B**, wobei die Polyurethane einen zahlenmittlere molare Masse von mindestens 10 kg/mol und eine gewichtsmittlere molare Masse von mindestens 20 kg/mol aufweisen, und daß die Additive **B** Mercaptangruppen, Hydrazidgruppen und/oder N-Alkylamidgruppen aufweisen, unter Verdunstung des Wassers eine Schicht auf der zu schützenden Oberfläche bildet.

Besonders geeignete derartige Additive **B** enthalten zwei der genannten reaktiven Gruppen, also zwei Gruppen ausgewählt aus Hydrazidgruppen, Mercaptogruppen und N-Alkylamid-Gruppen. Bevorzugt ist es dabei, daß in einem Molekül zwei gleichartige reaktive Gruppen vorhanden sind, also Dihydrazide, Dimercaptane und Bis-(N-alkylamide).

Die hochmolekularen Polyurethane **A** haben eine zahlenmittlere molare Masse M_n (gemessen

durch Gelpermeationschromatographie, Eichung mit Polystyrol-Standards) von mindestens 10 kg/mol, bevorzugt mindestens 15, und besonders bevorzugt mindestens 20 kg/mol, und eine gewichtsmittlere molare Masse M_w von mindestens 20 kg/mol, bevorzugt mindestens 30, und besonders bevorzugt mindestens 40 kg/mol. Die Säurezahl der Polyurethane **A**, gemäß
 5 DIN 53 402 definiert als der Quotient derjenigen Masse m_{KOH} an Kaliumhydroxid, die erforderlich ist, um eine zu untersuchende Probe zu neutralisieren, und der Masse m_B dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen), beträgt bevorzugt 20 bis 50 mg/g, insbesondere 25 bis 45 mg/g.

Das Polyurethan **A** enthält Bausteine abgeleitet von Polyisocyanaten **AA**, Polyolen **AB** mit einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von mindestens 400 g/mol, gegebenenfalls niedermolekularen Polyolen **AC** mit M_n unter 400 g/mol, Verbindungen **AD**, die mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweisen, niedermolekularen Polyolen **AE**, die gegenüber Isocyanatgruppen keine weiteren reaktiven Gruppen tragen, Verbindungen **AF**, die gegenüber Isocyanaten monofunktionell sind oder aktiven
 10 Wasserstoff unterschiedlicher Reaktivität enthalten und von den Verbindungen **AE** verschieden sind, sowie gegebenenfalls Verbindungen **AG**, die von **AB**, **AC**, **AD**, **AE** und **AF** verschieden sind und mindestens zwei mit NCO-Gruppen reaktive Gruppen enthalten.

Besonders gute Resultate werden erhalten, wenn die zahlenmittlere molare Masse des Polyurethanharzes **A** mindestens 25 kg/mol beträgt.

Die hochmolekularen, in Wasser dispergierbaren Polyurethanharze werden hergestellt durch die folgenden Schritte

- Synthese eines Isocyanat-funktionellen Präpolymeren durch Umsetzung von Polyisocyanaten **AA** mit Polyolen **AB** mit einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von mindestens 400, gegebenenfalls niedermolekularen Polyolen **AC** und Verbindungen **AD**, die mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweisen, zu einem freie NCO-Gruppen enthaltenden Präpolymeren, das einen Staudinger-Index J_0 von mindestens 20 cm^3/g , bevorzugt mindestens 23 cm^3/g , und besonders bevorzugt mindestens 26 cm^3/g aufweist,
 25
- zumindest teilweise Neutralisation der zur Anionenbildung befähigten Gruppe der Verbindung **AD** unter Bildung von anionischen Gruppen, Dispergierung dieses Präpolymeren in Wasser und
 30
- Umsetzung des neutralisierten Präpolymeren mit mindestens einer der Komponenten ausgewählt aus niedermolekularen Polyolen **AE**, die gegenüber Isocyanatgruppen keine weiteren reaktiven Gruppen tragen, wobei diese Verbindungen im Überschuß eingesetzt werden, Verbindungen **AF**, die gegenüber Isocyanaten monofunktionell sind oder aktiven Wasserstoff unterschiedlicher Reaktivität enthalten und von den Verbindungen **AE** verschieden sind, sowie gegebenenfalls Verbindungen **AG**, die von **AB**, **AC**, **AD**, **AE** und **AF** verschieden sind und mindestens zwei mit NCO-Gruppen reaktive Gruppen enthalten.
 35

Der Staudinger-Index des im Schritt 1 gebildeten Präpolymeren, gemessen in N-Methylpyrrolidon/Chloroform als Lösungsmittel kann insbesondere noch höhere Werte als die oben genannten aufweisen, besonders gute Eigenschaften insbesondere bezüglich der Antrocknungsgeschwindigkeit des damit formulierten Oberflächenschutzlacks werden nämlich erhalten, wenn J_0 mindestens 30 cm^3/g , bevorzugt mindestens 33 cm^3/g und insbesondere mindestens 35 cm^3/g beträgt. Die früher so bezeichnete "Grenzviskositätszahl", nach DIN 1342, Teil 2.4, "Staudinger-Index" J_0 genannt, ist der Grenzwert der Staudinger-Funktion J_v bei abnehmender Konzentration und Schubspannung, wobei J_v die auf die Massenkonzentration $\beta_B = m_B / V$ des gelösten Stoffes B (mit der Masse m_B des Stoffes im Volumen V der Lösung) bezogene relative Viskositätsänderung ist, also $J_v = (\eta_r - 1) / \beta_B$. Dabei bedeutet $\eta_r - 1$ die relative Viskositätsänderung, gemäß $\eta_r - 1 = (\eta - \eta_s) / \eta_s$. Die relative Viskosität η_r ist der Quotient aus der Viskosität η der untersuchten Lösung und der Viskosität η_s des reinen Lösungsmittels. (Die physikalische Bedeutung des Staudinger-Index ist die eines spezifischen hydrodynamischen Volumens des solvatisierten Polymerknäuels bei unendlicher Verdünnung und im Ruhezustand.) Die üblicherweise für J verwendete Einheit ist " cm^3/g "; häufig auch " ml/g " oder " dl/g ".
 40
 45
 50

Die Additive **B** bewirken überraschenderweise, daß der beim Verdunsten des Dispergiermittels
 55 Wasser zurückbleibende Lackfilm ohne großen Kraftaufwand durch Abreißen zu lösen ist. Werden

diese Additive bei ansonsten gleicher Rezeptur weggelassen, so wurde gefunden, daß der Oberflächenschutzfilm nicht mehr entfernbar ist.

Geeignete Additive **B** sind insbesondere Hydrazide von Monocarbonsäuren ausgewählt aus linearen, verzweigten und cyclischen Alkansäuren sowie aromatischen Monocarbonsäuren und Dihydrazide von Alkandisäuren und aromatischen Dicarbonsäuren mit jeweils 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, Alkyl-Mercaptane und Dimercaptoalkane mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkyl- bzw. Alkylrest, sowie N-Alkylamide von linearen, verzweigten und cyclischen Alkansäuren sowie aromatischen Monocarbonsäuren und Bis-N-Alkylamide von Alkandisäuren und aromatischen Dicarbonsäuren mit jeweils 2 bis 40 Kohlenstoffatomen im Säurerest und 1 bis 6, bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im N-Alkylrest. Insbesondere geeignet sind die Dihydrazide von Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure, N-Methylacetamid, N-Methylpropionsäureamid, und die Bis-(N-Methylamide) von Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Schutz der Oberfläche von Metallen oder lackierten Flächen durch Aufbringen einer Schicht der erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersion auf ein Substrat. Zum Aufbringen des erfindungsgemäßen Oberflächenschutzes wird insbesondere eine lackierte Karosserie, insbesondere ein Kraftfahrzeug, das vollständig oder zumindest äußerlich weitgehend vollständig fertiggestellt ist, mit der wäßrigen Dispersion enthaltend das Polyurethan **A** und das Additiv **B** behandelt, wobei insbesondere im wesentlichen die horizontalen Flächen mit der Dispersion benetzt werden. Die Dispersion verfestigt sich auf der lackierten Karosserie, d. h. zumindest ein Teil der Dispersion bleibt als fester filmartiger Überzug zurück, wobei ein anderer Teil der Dispersion (im wesentlichen das Wasser) verdunsten kann.

Das Aufbringen der Dispersion auf das Kraftfahrzeug erfolgt üblicherweise durch Sprühen, kann aber auch durch Streichen erfolgen. Beim Sprühen wird die Sprüheinrichtung vorzugsweise derart auf das Kraftfahrzeug ausgerichtet, daß die Scheiben des Kraftfahrzeuges überwiegend nicht besprüht werden. Auch an den überwiegend vertikalen Flächen des Kraftfahrzeuges kann der Auftrag der Dispersion eingeschränkt bis gar nicht erfolgen. Der Auftrag der Dispersion erfolgt vorteilhaft derart, daß die resultierende Schicht im wesentlichen eine Schichtstärke im Bereich von 10 µm bis 1000 µm, insbesondere 20 µm bis 500 µm und besonders vorteilhaft 20 µm bis 100 µm aufweist. Nach dem Abziehen von der zu schützenden Oberfläche kann der Film der üblichen Kunststoffverwertung zugeführt werden.

Mit der Erfindung wird eine umweltverträglichere (lösungsmittelfreie) Konservierung von Kraftfahrzeugen erreicht, wobei die Konservierung kaltwasserbeständig (regenfest) ist, eine gute Lackverträglichkeit zeigt, eine ausreichende Haftung besitzt (sich nicht durch den Fahrtwind beim Transport löst), über mehrere Monate (insbesondere 2 bis 12) stabil ist und leicht entfernt werden kann. Außerdem verursacht der erfindungsgemäße Oberflächenschutz niedrige Fertigungskosten und benötigt nur kurze Fertigungszeiten.

Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung.

40

Beispiel 1 (Herstellung eines Polyester-diols):

132 g Adipinsäure, 72 g Isophthalsäure, 142 g 1,6-Hexandiol und 42 g Neopentylglykol wurden in einem 1L-Glasrundkolben vorgelegt und unter Abdestillieren des Reaktionswassers langsam auf 250° C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde so lange gehalten, bis die Säurezahl unter 10 mg/g gefallen war. Dann wurde unter vermindertem Druck weiterkondensiert, bis die Säurezahl unter 2 mg/g fiel. Man erhielt ein klaren Polyester mit einer Hydroxylzahl von 75 bis 80 mg/g.

Beispiel 2 (lösungsmittelfreie PU-Dispersion; hohe Temperatur):

213 g des Polyesters aus Beispiel 1, 1,3 g Äthylenglykol, 26,8 g Dimethylolpropionsäure und 8,3 g Neopentylglykol wurden in 150 g Methylisobutylketon bei ca. 60°C gemischt. Zu dieser Mischung wurden 119 g Isophorondiisocyanat gegeben, die Mischung wurde auf 100 bis 120°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde so lange gehalten, bis ein Staudinger-Index ("Grenzviskosität") von 28 bis 30 cm³/g erreicht war (nach ca. 4,5 h). Dann wurde die Lösung auf 95°C gekühlt und mit 12,6 g Triäthylamin versetzt. Nach einer Homogenisierung wurde mit 808 g entionisiertem Wasser mit einer Temperatur von ca. 80°C dispergiert. Sofort danach wurde eine Lösung aus

55

3,1g Äthylendiamin in 100 g entionisiertem Wasser zugegeben. Nach einer Haltezeit von 30 min bei 80°C wurden unter leicht vermindertem Druck 337 g eines Gemisches aus Methylisobutylketon und Wasser abdestilliert. Nach dem Abkühlen erhielt man eine feinteilige Dispersion mit einem nicht flüchtigen Anteil (Festkörper-Massenanteil) von 34%, einer Viskosität von 500 bis 1000 mPa·s und einem pH-Wert von ca. 8,1.

Beispiel 3 (Lösungsmittelfreie verzweigte PU-Dispersion; hohe Temperatur):

213 g des Polyesters aus Beispiel 1, 1,3 g Äthylenglykol, 26,8 g Dimethylolpropionsäure und 8,3 g Neopentylglykol wurden in 150 g Methylisobutylketon bei ca. 60°C gemischt. Zu dieser Mischung wurden 119 g Isophorondiisocyanat gegeben und die Mischung wurde auf 100 bis 120°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde so lange gehalten, bis ein Staudinger-Index ("Grenzviskosität") von 28 bis 30 cm³/g erreicht war (nach ca. 4,5 h). Dann wurde die Lösung auf 95°C gekühlt und mit 12,6 g Triäthylamin versetzt. Nach Homogenisierung wurde mit 808 g entionisiertem Wasser mit einer Temperatur von ca. 80°C dispergiert. Sofort danach wurde eine Lösung aus 3,8 g Triäthylentetramin in 100 g entionisiertem Wasser zugegeben. Nach einer Haltezeit von 30 min bei 80°C wurde unter leicht vermindertem Druck 337 g eines Gemisches aus Methylisobutylketon und Wasser abdestilliert. Nach dem Abkühlen erhielt man eine feinteilige Dispersion mit einem Festkörper-Massenanteil (nicht flüchtigen Anteil) von 34%, einer Viskosität von 500 bis 1000 mPa·s und einem pH-Wert von ca. 8,1.

Beispiel 4: (Lösungsmittelfreie verzweigte PU-Dispersion; niedrige Temperatur):

Es wurden in einem 2L-Glaskolben 302,3 g Polybutadiendiol ([®]PolyBD R45HT, ElfAtochem) vorgelegt und in 340 g Methyläthylketon (MEK) gelöst. Zu dieser Mischung wurden 9,5 g Triäthylamin und 17,9 g Dimethylolpropionsäure zugegeben und gelöst. Dabei wurde die Mischung auf 70°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde in die klare Lösung 89,9 g Isophorondiisocyanat zugegeben. Dabei erwärmte sich die Mischung auf 80°C. Diese Temperatur wurde so lange gehalten, bis der Staudinger-Index ("Grenzviskosität") des Polyurethans 24,5 cm³/g erreicht hatte. Nachdem dieser Wert erreicht war, wurde die Harzlösung mit 708 g zuvor auf 80°C erwärmtem Wasser innerhalb von 5 bis 10 min dispergiert. Während der Dispergierung wurde damit begonnen, das entstehende Azeotrop MEK / Wasser abzudestillieren. Gleich nach Ende der Wasserzugabe wurde innerhalb von 5 min eine Lösung, bestehend aus 6,8 g Äthylendiamin in 60 g Wasser zudosiert. Dabei trat eine Wärmetönung auf, die Temperatur stieg um ca. 3 bis 4°C an, wodurch die Destillation des Azeotrops stark gefördert wurde. Die Destillation wurde danach unter gelindem Zuheizen so lange fortgesetzt, bis insgesamt 340 g MEK und 360 g Wasser abdestilliert waren. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhielt man eine weißlich opake Dispersion mit einem Festkörper-Massenanteil von 50% und einer Viskosität von ca. 500 bis 1000 mPa·s. Der pH-Wert dieser Dispersion lag bei ca. 7,5.

Beispiel 5: Oberflächenschutzlack-Formulierungen mit Adipinsäuredihydrazid (ADH) als Additiv

Mit den Polyurethanen aus den Beispielen 2 bis 4 wurden Oberflächenschutzlacke hergestellt. Die Rezeptur des Oberflächenschutzlacks mit dem erfindungsgemäßen Additiv war gemäß der nachfolgenden Tabelle 1:

Tabelle 1: Massen der Komponenten in g

68,00	PU-Dispersionen aus Beisp. 2 bis 4 eingestellt auf einen nichtflüchtigen Anteil von 35%
5,00	@Additol VXW 6200/10%ig Wasser
1,00	@Additol VXW 6208
0,50	@Byk 346
7,50	Wasser
1,00	Entschäumer DNE

16,60	@Kronos 2310
0,40	ADH
<u>100,00</u>	

5

- Entschäumer DNE: Gemisch aus Fettsäureestern und Paraffinen mit Carboxylaten; Fa. Bayer AG, Leverkusen
- Additol VXW 6200: anionisches polymeres Dispergier-Additiv, Solutia Austria GmbH
- Additol VXW 6208: nichtionisches polymeres Dispergieradditiv, Solutia Austria GmbH
- Kronos 2310: Titandioxid-Pigment
- Byk 346 Silicontensid, polyäthermodifiziertes Polydimethylsiloxan, Byk-Chemie GmbH, Wesel

10

15

Die Herstellung erfolgte in einer Perlmühle; es wurde ein Festkörper-Massenanteil im Lack von ca. 40% erreicht, das Verhältnis der Massen von Bindemittel und Pigment betrug 1:0,7.

20

Beispiel 6: Oberflächenschutzlack-Formulierungen ohne Adipinsäuredihydrazid (ADH)
 Mit den Polyurethanen aus den Beispielen 2 bis 4 wurden Oberflächenschutzlacke hergestellt. Die Rezeptur des Oberflächenschutzlacks ohne das erfindungsgemäße Additiv war gemäß der nachfolgenden Tabelle 2:

Tabelle 2: Massen der Komponenten in g

25

68,00	PU-Dispersionen aus Beisp. 2 bis 4 eingestellt auf einen nichtflüchtigen Anteil von 35%
5,00	@Additol VXW 6200/10%ig Wasser
1,00	@Additol VXW 6208
0,50	@Byk 346
7,90	Wasser
1,00	Entschäumer DNE
16,60	Kronos 2310
<u>100,00</u>	

30

35

Die Herstellung erfolgte in einer Perlmühle; es wurde ein Festkörper-Massenanteil im Lack von ca. 40% erreicht, das Verhältnis der Massen von Bindemittel und Pigment betrug 1:0,7.

40

Beispiel 7: Prüfergebnisse
 Die Lacke nach Beispielen 5 und 6 wurden auf eine Automobilkarosserie mit einem frisch aufgetragenen und bei 80°C während 30 Minuten gehärteten 2K-Isocyanat-härtenden Acryllack 20 Minuten nach dem Verlassen des Ofens durch Spritzen aufgetragen. Der Lack-Aufbau wurde anschließend 3 Std. bei 80°C gehärtet und getempert. Getestet wurde nach einer weiteren Ruhezeit von 16 Std. bei Raumtemperatur. Die Prüfergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt.

45

Tabelle 3: Prüfergebnisse

50

PU-Dispersionen nach	Einreißfestigkeit [#]	Abziehbarkeit ⁺	Feuchtwarmbeständigkeit *	Lösungsmittelbeständigkeit ^α
Beisp. 2 u. 5	1	5	1	4

55

PU-Dispersionen nach	Einreiß- festigkeit [#]	Abziehbarkeit ⁺	Feuchtwarmbe- ständigkeit *	Lösungsmittelbeständigkeit ^{&}
Beisp. 2 u. 6	1	1	1	4
Beisp. 3 u. 5	2	5	2	2
Beisp. 3 u. 6	2	1	2	2
Beisp. 4 u. 5	5	5	1	1
Beisp. 4 u. 6	5	1	1	1

Bewertung wie unten

+ Auf Klariack gemäß der Beschreibung

* nach 10 d Lagerung bei 40°C und 100% rel. Luftfeuchtigkeit

& gemessen bei Lagerung in einem Gemisch von Isopropanol:Wasser 1:1; 30 min bei 40°C
Bewertung: 1=sehr gut, 5=schlecht

PATENTANSPRÜCHE:

20

25

30

35

40

45

50

55

1. Verwendung einer wäßrigen Dispersion als Oberflächenschutz für Metalle oder lackierte Flächen, der ohne Beschädigung des Substrats durch Abreißen zu lösen ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Dispersion enthaltend ein hochmolekulares Polyurethan **A** sowie Additive **B**, wobei die Polyurethane eine zahlenmittlere molare Masse von mindestens 10 kg/mol und eine gewichtsmittlere molare Masse von mindestens 20 kg/mol aufweisen, und daß die Additive **B** Mercaptangruppen, Hydrazidgruppen und/oder N-Alkylamidgruppen aufweisen, unter Verdunstung des Wassers eine Schicht auf der zu schützenden Oberfläche bildet.
2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polyurethane **A** eine Säurezahl von 20 bis 50 mg/g aufweisen.
3. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polyurethane **A** Bausteine enthalten abgeleitet von Polyisocyanaten **AA**, Polyolen **AB** mit einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von mindestens 400 g/mol, gegebenenfalls niedermolekularen Polyolen **AC** mit M_n unter 400 g/mol, Verbindungen **AD**, die mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweisen, niedermolekularen Polyolen **AE**, die gegenüber Isocyanatgruppen keine weiteren reaktiven Gruppen tragen, Verbindungen **AF**, die gegenüber Isocyanaten monofunktionell sind oder aktiven Wasserstoff unterschiedlicher Reaktivität enthalten und von den Verbindungen **AE** verschieden sind, sowie gegebenenfalls Verbindungen **AG**, die von **AB**, **AC**, **AD**, **AE** und **AF** verschieden sind und mindestens zwei mit NCO-Gruppen reaktive Gruppen enthalten.
4. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Additive **B** Hydrazide von Monocarbonsäuren oder Dihydrazide von Dicarbonsäuren sind mit jeweils 2 bis 40 Kohlenstoffatomen.
5. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Additive **B** N-Alkylamide von Monocarbonsäuren oder Bis-(N-Alkylamide) von Dicarbonsäuren sind mit jeweils 2 bis 40 Kohlenstoffatomen im Säurerest und 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im N-Alkylrest.
6. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Additiv **B** Adipinsäuredihydrazid verwendet wird.
7. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Additiv **B** N-Methylacetamid verwendet wird.
8. Verfahren zur Herstellung eines abziehbaren Oberflächenschutzes auf Metallflächen und lackierten Flächen, **dadurch gekennzeichnet**, daß in einem ersten Schritt
- ein Isocyanat-funktionelles Präpolymer hergestellt wird durch Umsetzung von Poly-

- 5 socyanaten **AA** mit Polyolen **AB** mit einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von mindestens 400, gegebenenfalls niedermolekularen Polyolen **AC** und Verbindungen **AD**, die mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweisen, zu einem freie NCO-Gruppen enthaltenden Präpolymeren, das einen Staudinger-Index J_0 von mindestens $20 \text{ cm}^3/\text{g}$, bevorzugt mindestens $23 \text{ cm}^3/\text{g}$, und besonders bevorzugt mindestens $26 \text{ cm}^3/\text{g}$ aufweist,
- in einem zweiten Schritt zumindest teilweise Neutralisation erfolgt der zur Anionenbildung befähigten Gruppe der Verbindung **AD** unter Bildung von anionischen Gruppen, Dispergierung dieses Präpolymeren in Wasser und
 - 10 - in einem dritten Schritt die Umsetzung des neutralisierten Präpolymeren erfolgt mit mindestens einer der Komponenten ausgewählt aus niedermolekularen Polyolen **AE**, die gegenüber Isocyanatgruppen keine weiteren reaktiven Gruppen tragen, wobei diese Verbindungen im Überschuß eingesetzt werden, Verbindungen **AF**, die gegenüber Isocyanaten monofunktionell sind oder aktiven Wasserstoff unterschiedlicher Reaktivität enthalten
 - 15 und von den Verbindungen **AE** verschieden sind, sowie gegebenenfalls Verbindungen **AG**, die von **AB**, **AC**, **AD**, **AE** und **AF** verschieden sind und mindestens zwei mit NCO-Gruppen reaktive Gruppen enthalten,
 - in einem vierten Schritt zu der wäßrigen Dispersion aus dem dritten Schritt ein Additiv **B** ausgewählt aus Mercaptanen, Hydraziden und N-Alkylamiden zugesetzt wird, und
 - 20 - in einem fünften Schritt die gebildete Beschichtungszusammensetzung auf die zu schützende Oberfläche aufgetragen wird, wobei sich beim Verdunsten des Dispergiermittels Wasser ein Lackfilm bildet.
9. Verwendung nach Anspruch 1 als temporäre Oberflächenschutzbeschichtung auf Automobilen.
- 25 10. Verwendung nach Anspruch 9 als temporäre Oberflächenschutzbeschichtung auf mit Klarlacken beschichteten Automobilen.

30 KEINE ZEICHNUNG

35

40

45

50

55