

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Dezember 2008 (18.12.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/152078 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09D 167/08 (2006.01) C08L 35/06 (2006.01)
C08L 67/08 (2006.01) C09D 135/06 (2006.01)
C08F 283/01 (2006.01) C08F 2/20 (2006.01)
C08L 33/06 (2006.01) C09D 5/02 (2006.01)
C09D 133/06 (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/057340

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Juni 2008 (12.06.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Angaben zur Priorität:
07110413.7 15. Juni 2007 (15.06.2007) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BALK, Roelof [NL/DE]; Am Wasserturm 5a, 67459 Böhl-Iggelheim (DE). ROLLER, Sebastian [DE/DE]; Tannhäusering 24, 68199 Mannheim (DE). DERSCH, Rolf [DE/DE]; Kastanienweg 11c, 67434 Neustadt (DE). DITTRICH, Uwe [DE/DE]; Slevogtstr.1, 67125 Dannstadt-Schauernheim (DE).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: LOW-VOC AQUEOUS HYBRID BINDER

(54) Bezeichnung: VOC-ARME WÄSSRIGE HYBRIDBINDEMITEMEL

(57) Abstract: The present invention relates to aqueous binder compositions obtainable by emulsion polymerization of (A) at least one C₁-C₁₀-alkyl(meth)acrylate and/or a vinyl aromatic compound having up to 20 C atoms or mixtures thereof (monomer A), (B) and optionally further monomers B and (C) at least one water-soluble alkyd resin having an average molecular weight between 5000 and 40,000 Da, characterized in that the polymerization of monomers A and optionally B and the alkyds C is performed in the form of a parallel infeed method. The invention further relates to the production and use thereof in coating materials.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Bindemittelzusammensetzungen erhältlich durch Emulsionspolymerisation von : (A) mindestens einem C₁-C₁₀-Alkyl(meth)acrylat, und/oder einer vinylaromatischen Verbindung mit bis zu 20 C-Atomen oder Mischungen davon (Monomere A); (B) sowie gegebenenfalls weiteren Monomeren B; und (C) mindestens einem wasserlöslichen Alkydharz mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht zwischen 5000 und 40 000 Da, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation der Monomere A sowie gegebenenfalls B und der Alkyde C in Form eines parallelen Zulaufverfahrens durchgeführt wird, sowie deren Herstellung und Verwendung in Anstrichmitteln.



WO 2008/152078 A1

VOC-arme wässrige Hybridbindemittel

Die vorliegende Erfindung betrifft VOC-arme wässrige Hybridbindemittel, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung in Anstrichmitteln, insbesondere in
5 hochglänzenden Anstrichmitteln (Hochglanzlacken).

Bindemittel für Anstrichmittel lassen sich üblicherweise in zwei Gruppen einteilen: in lösemittelhaltige Systeme oder Systeme mit Wasser als Lösemittel oder Dispergier-
10 medium.

Zu der ersten Gruppe gehört u.a. der überwiegende Teil der Alkyd-Binder; zu der zweiten gehören u.a. die Acrylat-Dispersionen.

Die erste Gruppe steht zur Zeit aus umweltpolitischen Gründen unter Beschuss und daher wäre eine Umstellung auf wasserbasierende Systeme mit niedrigem Anteil flüchtiger organischer Verbindungen (VOC-Gehalt) wünschenswert.
15

Die EP 1 382 663 offenbart wasseremulgierbare bzw. wasserverdünnbare Produkte. Die wasserverdünnbaren Öle oder Alkydharze werden mit cyclisch olefinisch ungesättigten Anhydriden umgesetzt.
20

EP 874 875 offenbart eine Hybridbindemittelzusammensetzung auf Wasserbasis sowie deren Verwendung als Komponente in einer Farb- oder Lackmischung, wobei die Hybridbindemittelzusammensetzung einen Trockengehaltanteil von 60 bis 95 Gew.-%
25 besitzt.

DE 313 2937 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren Harzzubereitungen auf Basis von Alkydharzen und/oder Polyacrylaten, wobei in einer ersten Stufe die wasserverdünnbare Alkydharz-Dispersion hergestellt wird und anschließend die so erhaltene Alkydharz-Dispersion in einer zweiten Verfahrensstufe mit Acrylsäure- bzw. Methacrylsäurederivaten polymerisiert wird.
30

In der US 6,333,378 werden wasserbasierte Alkyd-Acrylat-Hybridssysteme offenbart, die mittels einer Polymerisation einer vorher gescherten Miniemulsion eines Alkyds und mindestens eines Acrylatmonomers mit einer latent oxidativen Funktionalität hergestellt werden.
35

Diese Zusammensetzungen des Standes der Technik haben aber den Nachteil, dass sie nicht den gewünschten Anforderungen hinsichtlich Glanz und Oberflächenglätte entsprechen und einen hohen Anteil an Alkyden aufweisen.
40

Die Aufgabe der Erfindung bestand daher in der Entwicklung von wasserbasierten Alkyd-Acrylat-Hybridbindemitteln, deren Herstellung sowie deren Verwendung für Anstrichmittel, insbesondere für Hochglanzlacke und deren Formulierung, die sich durch einen sehr hohen Glanz und niedrigen Glanzschleier bei gleichzeitig hoher Deckkraft auszeichnen.

Erfindungsgemäß gelöst wurde die Aufgabe durch wässrige Bindemittelzusammensetzungen erhältlich durch Emulsionspolymerisation von

- 10 (A) mindestens einem C₁-C₁₀-Alkyl(meth)acrylat, und/oder einer vinylaromatischen Verbindung mit bis zu 20 C-Atomen oder Mischungen davon (Monomere A),
(B) sowie gegebenenfalls weiteren Monomeren B und
(C) mindestens einem wasserlöslichen Alkydharz mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht zwischen 5000 und 40 000 Da,

15

dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation der Monomere A sowie gegebenenfalls B und der Alkyde C in Form eines parallelen Zulaufverfahrens durchgeführt wird.

20 Mit dem durch erfindungsgemäß hergestellten Bindemittel wird ein sehr hoher Glanz und niedriger Harze erzeugt und es zeichnet sich einen niedrigen VOC-Gehalt aus.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung wässriger Bindemittelzusammensetzungen durch Emulsionspolymerisation von

- 25 (A) mindestens einem C₁-C₁₀-Alkyl(meth)acrylat, und/oder einer vinylaromatischen Verbindung mit bis zu 20 C-Atomen oder Mischungen davon (Monomere A),
(B) sowie gegebenenfalls weiterer Monomere B und
(C) mindestens einem wasserlöslichen Alkydharz mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht zwischen 5000 und 40 000 Da,

30

dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation der Monomere A bzw. B und der Alkyde C in Form eines parallelen Zulaufverfahrens durchgeführt wird.

Bevorzugt enthält das Emulsionscopolymerisat

35

- (A) 20 bis 90 Gew.-% der Monomere A,
(B) 0 bis 20 Gew.-% weiterer Monomere B sowie
(C) 10 bis 60 Gew.-% Alkyd C.

40

Besonders bevorzugt enthält das Emulsionscopolymerisat

- (A) 30 bis 79,5 Gew.-% Monomere A,
- (B) 0,5 bis 20 Gew.-% weitere Monomere B sowie
- 5 (C) 20 bis 50 Gew.-% Alkyd C.

Ganz besonders bevorzugt enthält das Emulsionscopolymerisat

- (A) 50 bis 70 Gew.-% Monomere A,
- 10 (B) 2 bis 10 Gew.-% weitere Monomere B sowie
- (C) 20 bis 50 Gew.-% Alkyd C.

- Als Hauptmonomere A zu nennen sind beispielsweise C₁-C₁₀-Alkyl(meth)acrylate, vorzugsweise Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat, n-, iso- oder tert.-
- 15 Butyl(meth)acrylat, 2-Propylheptylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat oder Mischungen davon.

- Als vinylaromatische Verbindungen der Monomere A kommen beispielsweise Styrol, Vinyltoluol, α - und p-Methylstyrol, α -Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol oder
- 20 Mischungen davon und vorzugsweise Styrol, in Betracht.

Bevorzugte Kombinationen der Monomere A sind n-Butylacrylat, Styrol und Butyl(meth)acrylat, wobei der Styrol-Anteil kleiner gleich 25 Gew.-% beträgt.

- 25 Unter den weiteren Monomeren B versteht man z. B. Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, (Meth)acrylamid, ethylenisch ungesättigte Säuren, insbesondere Carbonsäuren, wie (Meth)acrylsäure und deren Anhydride, Dicarbonsäuren und deren Anhydride oder Halbester, z. B. Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Maleinsäureanhydrid oder Mischungen davon,
- 30 Ureido(meth)acrylate, Acetoacetoxyalkyl(meth)acrylate oder Diacetonacrylamid.

Bevorzugtes Monomer B ist Acetoacetoxyethyl(meth)acrylat mit einem Anteil < 5 Gew.-%.

- 35 Das Monomerengemisch A bzw. A und B hat eine derartige Zusammensetzung, dass, wenn es separat polymerisiert würde, es zu einem Polymer führen würde mit einer Glasübergangstemperatur T_g kleiner 50 °C, aber > 20 °C, bevorzugt kleiner 40 °C und > 20 °C, besonders bevorzugt kleiner 30 °C und > 20 °C.

- 40 Unter der Glasübergangstemperatur T_g wird hier die gemäß ASTM D 3418-82 durch Differentialthermoanalyse (DSC) ermittelte "mid-point temperature" verstanden (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Volume A 21, VCH Wein-

heim 1992, S. 169 sowie Zosel, Farbe und Lack 82 (1976), S. 125-134, siehe auch DIN 53765).

- 5 Nach Fox (siehe Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, Weinheim (1980), S. 17, 18) kann man die Glasübergangstemperatur T_G abschätzen. Es gilt für die Glasübergangstemperatur von schwach bzw. unvernetzten Mischpolymerisaten bei großen Molmassen in guter Näherung:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X^1}{T_g^1} + \frac{X^2}{T_g^2} + \dots + \frac{X^n}{T_g^n}$$

10

- wobei X^1, X^2, \dots, X^n die Massenbrüche 1, 2, ..., n und $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ die Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem der Monomeren 1, 2, ..., n aufgebauten Polymeren in Grad Kelvin bedeuten. Letztere sind z. B. aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, 5.ed. Weinheim, Vol. A 21 (1992) S. 169 oder aus J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 3rd ed, J. Wiley, New York 1989 bekannt.

15

Unter einem Alkydharz (C) versteht man einen Polyester, der mit einem trocknenden Öl, einer Fettsäure oder dergleichen verestert ist (U. Poth, Polyester und Alkydharze, Vincentz Network 2005).

20

- Unter dem Alkydharz (C) versteht man insbesondere eine, gegebenenfalls nach Neutralisation, wasserverdünnbare Alkydharzlösung basierend auf einem Alkydharz mit ausreichend hoher Säurezahl von vorzugsweise 30-65 mg KOH/g Alkydharz fest, und einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von > 5000 und < 40000 Da, bevorzugt > 8000 und < 35000 Da und besonders bevorzugt > 10000 und < 35000 Da.

25

Die Molekulargewichte werden mit Größenausschlusschromatographie (SEC) bestimmt.

- 30 Unter Säurezahl versteht man die Menge Kaliumhydroxid, ausgedrückt in mg, die notwendig ist um 1 g der Probe zu neutralisieren.

- Bevorzugte Alkydharze C sind beispielsweise die Produkte WorléeSol[®] 61A, WorléeSol[®] 61E, WorléeSol[®] 65A der Firma Worlée, und Synthalat[®] W46 oder Synthalat[®] W48, der Firma Synthopol.

35

Das Verfahren zur Herstellung

- 40 Bei der Emulsionspolymerisation werden üblicherweise ionische und/oder nichtionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren als grenzflächenaktive Verbindungen verwendet.

Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben–Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg–Thieme–Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420. Als Emulgatoren kommen sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren in Betracht. Vorzugsweise werden als begleitende grenzflächenaktive Substanzen ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 g/mol liegen. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Vorzugsweise werden anionische und nichtionische Emulgatoren als grenzflächenaktive Substanzen verwendet. Gebräuchliche begleitende Emulgatoren sind z. B. ethoxylierte Fettalkohole (EO–Grad: 3 bis 50, Alkylrest; C₈– bis C₃₆), ethoxylierte Mono–, Di– und Tri–Alkylphenole (EO–Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄– bis C₉), Alkalimetallsalze von Dialkylestern der Sulfobernsteinsäure sowie Alkali– und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈– bis C₁₂), von ethoxylierten Alkanolen (EO–Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂– bis C₁₈), von ethoxylierten Alkylphenolen (EO–Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄ bis C₉), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂– bis C₁₈), von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉– bis C₁₈) und von Sulfaten ethoxylierter Fettalkohole.

Geeignete Emulgatoren finden sich auch in Houben–Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

Die grenzflächenaktive Substanz wird üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf alle zu polymerisierenden Monomeren verwendet.

Wasserlösliche Initiatoren für die Emulsionspolymerisation sind z. B. Ammonium- und Alkalimetallsalze der Peroxodischwefelsäure, z. B. Natriumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide, z. B. tert-Butylhydroperoxid.

Geeignet sind auch sogenannte Reduktions-, Oxidations(Red-Ox)-Initiator Systeme.

Die Red-Ox-Initiator-Systeme bestehen aus mindestens einem meist anorganischen Reduktionsmittel und einem anorganischen oder organischen Oxidationsmittel.

Bei der Oxidationskomponente handelt es sich z. B. um die bereits vorstehend genannten Initiatoren für die Emulsionspolymerisation.

Bei der Reduktionskomponenten handelt es sich z. B. um Alkalimetallsalze der schwefligen Säure, wie z.B. Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Alkalisalze der dischwefligen Säure wie Natriumdisulfit, Bisulfitadditionsverbindungen aliphatischer Aldehyde und Ketone, wie Acetonbisulfit oder Reduktionsmittel wie Hydroxymethansulfinsäure und

deren Salze, oder Ascorbinsäure. Die Red-Ox-Initiator-Systeme können unter Mitverwendung löslicher Metallverbindungen, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, verwendet werden.

- 5 Übliche Red-Ox-Initiator-Systeme sind z. B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert-Butylhydroperoxid/Na-Hydroxymethansulfinsäure. Die einzelnen Komponenten, z. B. die Reduktionskomponente, können auch Mischungen sein z. B. eine Mischung aus dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und Natriumdisulfit.

10

Die Menge der Initiatoren beträgt im allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 1 Gew.-% bezogen auf alle zu polymerisierenden Monomeren. Es können auch mehrere, verschiedene Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation Verwendung finden.

15

Die Emulsionspolymerisation erfolgt in der Regel bei 30 bis 150, vorzugsweise 50 bis 95°C, ganz besonders bevorzugt zwischen 80 und 95 °C. Das Polymerisationsmedium kann sowohl nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und damit mischbaren Flüssigkeiten wie Methanol bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Die Emulsionspolymerisation kann sowohl als Batchprozess als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließlich Stufen- oder Gradientenfahweise, durchgeführt werden.

20

- 25 In einem Zulaufgefäß wird dabei eine Präemulsion der Monomere A bzw. A und B und Emulgatoren hergestellt und parallel dazu wird in einem zweiten Zulaufgefäß eine wässrige neutralisierte Lösung mindestens eines wasserlöslichen Alkyds C gerichtet.

- 30 Anschließend werden diese beide Zuläufe parallel zu einem Polymerisationsgefäß zudosiert, wo entweder eine Saatdispersion vorgelegt, oder von einem Teil der Präemulsion A bzw. A und B und des Initiators in situ eine Saat gebildet wurde.

- 35 Üblicherweise erfolgt die Polymerisation über mehrere räumlich getrennte Zuläufe, von denen einer oder mehrere die Monomeren in reiner oder in emulgierter Form enthalten, kontinuierlich, stufenweise oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles unter Aufrechterhaltung der Polymerisation der Polymerisationszone zugeführt werden.

Parallel zu diesen beiden Zuläufen wird auch ein Initiatorzulauf gestartet.

- 40 Im Anschluss an die Polymerisation wird noch nachgerührt und eine chemische Desodorierung durchgeführt.

Selbstverständlich ist es auch möglich, ein Teil des neutralisierten wässrigen Alkydzulaufs im Reaktorgefäß vorzulegen, oder den Alkydzulauf früher zu beenden als den Präemulsionszulauf oder mit dem Alkydzulauf erst zu einem späteren Zeitpunkt als dem Präemulsionszulauf anzufangen.

5

Vorzugsweise wird aber nichts vorgelegt und der Alkydzulauf zeitgleich mit dem Präemulsionszulauf zudosiert. Dabei erreicht man eine sehr homogene Verteilung des Alkyds im gesamten Polymerisat. Das ist wesentlich für die Bildung von sehr glatten Oberflächen und hohem Glanz.

10

Die Art und Weise, in der der Initiator im Verlauf der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation dem Polymerisationsgefäß zugegeben wird, ist dem Durchschnittsfachmann bekannt. Er kann sowohl vollständig in das Polymerisationsgefäß vorgelegt, als auch nach Maßgabe seines Verbrauchs im Verlauf der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise eingesetzt werden. Im einzelnen hängt dies in an sich dem Durchschnittsfachmann bekannter Weise sowohl von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Polymerisationstemperatur ab. Vorzugsweise wird ein Teil vorgelegt und der Rest nach Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt.

20

Zur Entfernung der Restmonomeren kann auch nach Ende der eigentlichen Emulsionspolymerisation, d. h. nach einem Umsatz der Monomeren von mindestens 95 %, Initiator zugesetzt werden. Üblicherweise werden Red-Ox-Systeme eingesetzt. Im Anschluss kann auch eine physikalische Desodorierung durchgeführt werden.

25

Es wird eine wässrige Polymerdispersion erhalten, welche üblicherweise einen Polymergehalt (Festgehalt) von 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Polymerdispersion aufweist.

30

Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die relativ niedrige Viskosität der Präemulsion und des Alkydzulaufs. Sowohl bei einer Präemulsion worin auch das wasserlösliche Alkyd aufgenommen wurde, als auch bei einer Miniemulsion von Monomeren und Alkyd (vorgescherte Präemulsion) werden die Viskositäten sehr hoch und der einzusetzende Alkyd-Anteil ist begrenzt.

35

Das Polymerisat wird als Bindemittelzusammensetzung in die Farb- oder Lackmischung gegeben.

40

Das Anstrichmittel enthält weitere für Anstrichmittel übliche Hilfsstoffe wie beispielsweise Pigmente. Als Pigment werden zusammenfassend alle Pigmente und Füllstoffe, z. B. Farbpigmente, Weißpigmente und anorganische Füllstoffe bezeichnet.

Genannt seien anorganische Weißpigmente wie Titandioxid, vorzugsweise in der Rutilform, Bariumsulfat, Zinkoxid, Zinksulfid, basisches Bleicarbonat, Antimontrioxid, Lithopone (Zinksulfid + Bariumsulfat) oder farbige Pigmente, beispielsweise Eisenoxide, Ruß, Graphit, Zinkgelb, Zinkgrün, Ultramarin, Manganschwarz, Antimonschwarz, Mangenviolett, Pariser Blau oder Schweinfurter Grün enthalten. Neben den anorganischen Pigmenten können die erfindungsgemäßen Dispersionsfarben auch organische Farbpigmente, z. B. Sepia, Gummigutt, Kasseler Braun, Toluidinrot, Pararot, Hansagelb, Indigo, Azofarbstoffe, anthrachinoide und indigoide Farbstoffe sowie Dioxazin, Chinacridon-, Phthalocyanin-, Isoindolinon- und Metallkomplexpigmente enthalten.

10 Auch synthetische Weißpigmente mit Lufteinschlüssen zur Erhöhung der Lichtstreuung können eingesetzt werden. Beispiele sind die RhopaqueTM-Dispersionen.

Geeignete Füllstoffe sind z. B. Alumosilicate, wie Feldspäte, Silicate, wie Kaolin, Talkum, Glimmer, Magnesit, Erdalkalicarbonate, wie Calciumcarbonat, beispielsweise in Form von Calcit oder Kreide, Magnesiumcarbonat, Dolomit, Erdalkalisulfate, wie Calciumsulfat, Siliciumdioxid etc. In Anstrichmitteln werden naturgemäß feinteilige Füllstoffe bevorzugt. Die Füllstoffe können als Einzelkomponenten eingesetzt werden. In der Praxis haben sich jedoch Füllstoffmischungen besonders bewährt, z. B. Calciumcarbonat/Kaolin, Calciumcarbonat/Talkum. Für die erfindungsgemäßen glänzenden Anstrichmittel sind allenfalls geringe Mengen sehr feinteiliger Füllstoffe akzeptabel. Vorzugsweise wird auf den Einsatz von Füllstoffen verzichtet.

25 Der Anteil der Pigmente kann durch die Pigmentvolumenkonzentration (PVK), das ist der Quotient aus Volumen der Pigmente zum Gesamtvolumen des getrockneten Anstrichmittels, beschrieben werden. Die erfindungsgemäßen Hochglanzlacke haben eine PVK im Bereich von 12 bis 35 %, vorzugsweise 15 bis 30 %.

30 Das erfindungsgemäße wässrige Anstrichmittel kann neben dem Polymeren und Pigment weitere Hilfsmittel enthalten.

Zu den üblichen Hilfsmitteln zählen neben den bei der Polymerisation eingesetzten Emulgatoren, Netz- oder Dispergiermittel, wie Natrium-, Kalium- oder Ammoniumpolyphosphate, Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Acrylsäure- oder Maleinsäureanhydridcopolymeren, Polyphosphonate, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsaures Natrium sowie Naphthalinsulfonsäuresalze, insbesondere deren Natriumsalze.

Genannt seien weiter Verlaufsmittel, Entschäumer, Biozide und Verdicker.

40 Als Verdicker in Betracht kommen z. B. Assoziativverdicker. Bevorzugte Assoziativverdicker sind Polyurethanverdicker. Die Menge des Verdickers beträgt vorzugsweise

weniger als 1 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,6 Gew.-% Verdicker fest auf Anstrichmittel.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Anstrichmittel erfolgt in bekannter Weise
5 durch Abmischen der Komponenten in hierfür üblichen Mischvorrichtungen. Es hat sich bewährt, aus den Pigmenten, Wasser und gegebenenfalls den Hilfsmitteln eine wässrige Paste oder Dispersion zu bereiten, und anschließend erst das polymere Bindemittel, d.h. in der Regel die wässrige Dispersion des Polymeren mit der Pigmentpaste bzw. Pigmentdispersion zu vermischen.

10

Die erfindungsgemäßen Anstrichmittel enthalten in der Regel 30 bis 75 Gew.-% und vorzugsweise 40 bis 65 Gew.-% nichtflüchtige Bestandteile. Hierunter sind alle Bestandteile der Zubereitung zu verstehen, die nicht Wasser sind, zumindest aber die Gesamtmenge an Bindemittel fest, Pigment und Hilfsmittel fest. Bei den flüchtigen Bestandteilen handelt es sich vorwiegend um Wasser.

15

Vorzugsweise handelt es sich bei dem Anstrichmittel um ein hochglänzendes Anstrichmittel.

20 Durch Additivierung – Zugabe eines Photoinitiators oder Sikkativierung kann eine Oberflächenvernetzung beschleunigt werden.

Als Photoinitiatoren kommen solche infrage, die durch Sonnenlicht angeregt werden, beispielsweise Benzophenon oder Benzophenonabkömmlinge. Zur Sikkativierung eignen sich die für wässrige Alkydharze empfohlenen Metallverbindungen, beispielsweise auf Basis von Co oder Mn (Überblick in U.Poth, Seite 183 f).

25

Die Bestimmung des Glanzes des Anstrichmittels erfolgt nach DIN EN ISO 2813: Das
30 Anstrichmittel wird mit 240 µm Spaltweite auf eine Glasplatte aufgetragen und 72 Stunden lang bei Raumtemperatur getrocknet. Der Prüfkörper wird in ein kalibriertes Reflektometer Typ haze-gloss (Fa. Byk-Gardner, Geretsried) eingesetzt, und der Reflektometerwert bei 20° und 60° Einstrahlwinkel, sowie der Haze (Glanzschleier) abgelesen. Der ermittelte Reflektometerwert ist ein Maß für den Glanz (je höher der Wert, desto
35 höher der Glanz).

Der Glanz der Hochglanzlacke ist vorzugsweise größer 60 bei 20° und größer 80 bei 60°.

40 Der Reflektometerwert wird bestimmt bei 23 °C und dimensionslos angegeben in Abhängigkeit vom Einfallswinkel, z. B. 40 bei 20°.

Das erfindungsgemäße Anstrichmittel kann in üblicher Weise auf Substrate aufgebracht werden, z. B. durch Streichen, Spritzen, Tauchen, Rollen, Rakeln etc.

Die erfindungsgemäßen Anstrichmittel werden eingesetzt im Bereich der dekorativen Beschichtungen für glänzende und hochglänzende Oberflächen. Untergründe können Holz, Metal, Kunststoff, Papier oder sonstige sein.

Die erfindungsgemäßen Anstrichmittel zeichnen sich durch einfache Handhabung, gute Verarbeitungseigenschaften, hohes Deckvermögen und vor allem hohen Glanz aus.
Die Anstrichmittel sind schadstoffarm. Das verwendete Arbeitsgerät lässt sich leicht mit Wasser reinigen.

Beispiele

15 Beispiel 1

In einem mit Dosiereinrichtungen und Temperaturregelung ausgerüsteten Polymerisationsgefäß wurden vorgelegt:

20 Vorlage: 108,5 g Wasser
19,1 g einer Polystyrolsaatdispersion mit einem Feststoffgehalt von 33%
und
einer mittleren Teilchengröße von 30 nm
1,5 g einer 15%igen Lösung von Natriumlaurylsulfat

25 und unter Rühren auf 85 °C erhitzt. Anschließend wurde, unter Aufrechterhaltung dieser Temperatur 10% von Zulauf 3 zugegeben und 5 min gerührt. Danach wurde Zulauf 1 und 2 in 180 min zudosiert und parallel dazu die Restmenge von Zulauf 3 in 195 min.

30 Zulauf 1: 52,2 g Wasser
51 g einer 15%igen Lösung von Natriumlaurylsulfat
99 g n-Butylacrylat
81,9 g Methylmethacrylat
55,2 g Styrol
11,4 g Acetoacetoxyethylmethacrylat

35

Zulauf 2: 194,5 g Wasser
12 g einer 25%igen Ammoniaklösung
270 g WorléeSol® 61E

40 Zulauf 3: 70,2 g Wasser
1,8 g Ammoniumperoxodisulfat

Nach Beenden von Zulauf 3 wurde anschließend 30 min nachpolymerisiert und mit 1,62 g Ammoniak (als 25%ige wässrige Lösung) neutralisiert. Danach wurde 5,4 g Wasserstoffperoxid (als 5%ige wässrige Lösung) zugegeben und eine Lösung von 0,23 g Ascorbinsäure (ASCS) in 2,03 g Wasser in 60 min zudosiert.

- 5 Anschließend wurde die Dispersion abgekühlt und filtriert über ein 125 µm Filter. Es wurde 1,04 kg einer 45%igen Dispersion erhalten.

Beispiel 2 - 6

Wie Beispiel 1, aber in Zulauf 2 nur

- 10 Zulauf 2: 151,3 g Wasser
 9,3 g einer 25%igen Ammoniaklösung
 210 g WorléeSol® 61E

und es wurden ca. 900 g 45%igen Dispersionen erhalten. Die Beispiele unterscheiden sich, wie in der Tabelle 1 aufgelistet.

- 15

Tabelle 1: Gestaltung der Zuläufe bei den Beispielen 2 bis 6

	Zulauf 1	Zulauf 2			
		In Vorlage	als Zulauf	ab Start Zulauf 1	nach Ende Zulauf 1
Beispiel 2	180 min	-	alles	180 min	-
Beispiel 3	180 min	1/3 der Menge	2/3 der Menge	120 min	-
Beispiel 4	180 min	-	alles	120 min	-
Beispiel 5	120 min	-	alles	-	60 min
Beispiel 6	180 min	-	alles	-	60 min, während Dosierung ASCS

- 20 Beispiel 7

In einem mit Dosiereinrichtungen und Temperaturregelung ausgerüsteten Polymerisationsgefäß wurden vorgelegt:

- 25 Vorlage: 116,1 g Wasser
 19,2 g einer Polystyrolsaatdispersion mit einem Feststoffgehalt von 33%
 und
 einer mittleren Teilchengröße von 30 nm
 1,5 g einer 15%igen Lösung von Natriumlaurylsulfat

- 30

und unter Rühren auf 85°C erhitzt. Anschließend wurde, unter Aufrechterhaltung dieser Temperatur 10% von Zulauf 3 zugegeben und 5 min gerührt. Danach wurde Zulauf 1 und 2 in 180 min zudosiert und parallel dazu die Restmenge von Zulauf 3 in 195 min.

- 5 Zulauf 1: 79,5 g Wasser
51,2 g einer 15%igen Lösung von Natriumlaurylsulfat
117,4 g n-Butylacrylat
97,1 g Methylmethacrylat
65,5 g Styrol
10 13,5 g Acetoacetoxyethylmethacrylat

Zulauf 2: 371,7 g WorléeSol® 61 E mit NH₃ neutralisiert (Feststoffgehalt 42.5 %)

- Zulauf 3: 72,2 g Natriumperoxodisulfat (2.5 Gew.-%)
15

Nach Beenden von Zulauf 3 wurde anschließend 30 min nachpolymerisiert und mit 0.51 g Ammoniak (als 25%ige wässrige Lösung) neutralisiert. Danach wurde 5,4 g Wasserstoffperoxid (als 5%ige wässrige Lösung) zugegeben und eine Lösung von 0,23 g Ascorbinsäure (ASCS) in 2,3 g Wasser in 60 min zudosiert.

- 20 Anschließend wurde die Dispersion abgekühlt und über einen 125 µm Filter filtriert. Es wurde 1,04 kg einer 45%igen Dispersion erhalten.

Beispiel 8

- Wie Beispiel 7, aber:
25

Zulauf 3: 108,3 g Natriumperoxodisulfat (2,5 Gew.-%)

Beispiel 9

- Wie Beispiel 7, aber:
30

Zulauf 3: 51,9 g Natriumperoxodisulfat (7 Gew.-%)

Beispiel 10

- Wie Beispiel 7, aber:
35

Zulauf 3: 64,5 g Natriumperoxodisulfat (7 Gew.-%)

Beispiel 11

Wie Beispiel 7, aber:

- 5 Zulauf 1: 58,6 g Wasser
51,2 g einer 15%igen Lösung von Natriumlaurylsulfat
60,0 g n-Butylacrylat
154,4 g n-Butylmethacrylat
65,5 g Styrol
10 13,5 g Acetoacetoxyethylmethacrylat

Beispiel 12

Wie Beispiel 11, aber:

- 15 Zulauf 3: 54,2 g Natriumperoxodisulfat (5 Gew.-%)

Beispiel 13

20 Wie Beispiel 11, aber:

- Zulauf 3: 72,2 g Natriumperoxodisulfat (5 Gew.-%)

Beispiel 14

25 Wie Beispiel 11, aber:

- Zulauf 3: 90,3 g Natriumperoxodisulfat (5 Gew.-%)

30 Beispiel 15

Wie Beispiel 7, aber Zugabe des Alkyds (Zulauf 2) mit nicht konstanter Rate

Dosiergeschwindigkeit Zulauf 2:

- 35 12,5 g; 22,5 g; 32,5 g; 58,1 g; 98,1 g; 148,1 g je 30 Minuten

Beispiel 16

Wie Beispiel 7, aber Zugabe des Alkyds (Zulauf 2) mit nicht konstanter Rate

40

Dosiergeschwindigkeit Zulauf 2:

- 12,5 g; 32,5 g; 52,5 g; 78,1 g; 98,3 g; 118,1 g je 30 Minuten

Beispiel 17

Wie Beispiel 7, aber Polymerisationstemperatur 95 °C.

5 Beispiel 18

Wie Beispiel 7, aber Polymerisationstemperatur 80 °C.

Beispiel 19

10

Wie Beispiel 7, aber

Zulauf 2: 217 g WorléeSol® 61 E mit NH₃ neutralisiert (Feststoffgehalt 72,8 %)

15 Beispiel 20

Wie Beispiel 1, aber in Zulauf 2 nur

20 Zulauf 2: 108,1 g Wasser
6,7 g einer 25%igen Ammoniaklösung
150 g WorléeSol® 61E

und es wurden 830 g einer 45%igen Dispersion erhalten.

25 Vergleichsbeispiel 1

In einem mit Dosiereinrichtungen und Temperaturregelung ausgerüsteten Polymerisationsgefäß wurden vorgelegt:

30 Vorlage: 57,5 g Wasser
3,1 g einer 15%igen Lösung von Natriumlaurylsulfat

35 und unter Rühren auf 85 °C erhitzt. Anschließend wurde, unter Aufrechterhaltung dieser Temperatur 10 % von Zulauf 1 und 2 nacheinander zugegeben und 10 min anpolymerisiert. Danach wurden die Restmengen von Zulauf 1 in 180 min und parallel dazu von Zulauf 2 in 195 min zudosiert.

40 Zulauf 1: 142,6 g Wasser
30,7 g einer 15%igen Lösung von Natriumlaurylsulfat
5,8 g einer 20%igen Lösung eines Fettalkoholethoxylats mit einem Ethoxylierungsgrad von ca. 18 (Lutensol® AT 18 der Fa. BASF)
76,7 g WorléeSol® 61E

	69 g	n-Butylacrylat (BA)
	57,5 g	Methylmethacrylat (MMA)
	34,5 g	Styrol (S)
	4,6 g	Methacrylsäure
5	6,9 g	Acetoacetoxyethylmethacrylat

10 Zuerst wird das Alkydharz im Monomergemisch BA, MMA und S gelöst. Dann werden die restlichen Einsatzstoffe zugegeben. Mit Hilfe einer Ultraschallsonde wurde von diesem Gemisch eine stabile Miniemulsion hergestellt.

Zulauf 2: 11,4 g Wasser
0,9 g Natriumperoxodisulfat

15 Nach Beenden von Zulauf 2 wurde anschließend 30 min nachpolymerisiert und mit 3,65 g Ammoniak (als 25%ige wässrige Lösung) neutralisiert. Danach wurde 2,8 g Wasserstoffperoxid (als 5%ige wässrige Lösung) zugegeben und eine Lösung von 0,12 g Ascorbinsäure in 11,5 g Wasser in 60 min zudosiert.
20 Anschließend wurde die Dispersion abgekühlt und filtriert über ein 125 µm Filter. Es wurde 519 g einer 44%igen Dispersion erhalten.

Vergleichsbeispiel 2

25 In einem mit Dosiereinrichtungen und Temperaturregelung ausgerüsteten Polymerisationsgefäß wurden vorgelegt:

Vorlage: 100,3 g Wasser
16,5 g einer Polystyrolsaatdispersion mit einem Feststoffgehalt von 33%
30 und
einer mittleren Teilchengröße von 30 nm
1,5 g einer 15%igen Lösung von Natriumlaurylsulfat

35 und unter Rühren auf 85°C erhitzt. Anschließend wurde, unter Aufrechterhaltung dieser Temperatur 10% von Zulauf 2 zugegeben und 5 min gerührt. Danach wurde Zulauf 1 in 180 min zudosiert und parallel dazu die Restmenge von Zulauf 3 in 195 min.

Zulauf 1: 219,5 g Wasser
44,2 g einer 15%igen Lösung von Natriumlaurylsulfat
182 g WorléeSol® 61E
40 8,1 g einer 25%igen Ammoniaklösung
101,4 g n-Butylacrylat
83,9 g Methylmethacrylat

56,6 g Styrol
11,7 g Acetoacetoxyethylmethacrylat

5 Zuerst wird das Alkydharz in Wasser und Ammoniak gelöst und dann werden die restlichen Einsatzstoffe zugegeben und emulgiert.

Zulauf 3: 60,8 g Wasser
1,6 g Ammoniumperoxodisulfat

10 Nach Beenden von Zulauf 3 wurde anschließend 30 min nachpolymerisiert und mit 1,4 g Ammoniak (als 25%ige wässrige Lösung) neutralisiert. Danach wurde 4,7 g Wasserstoffperoxid (als 5%ige wässrige Lösung) zugegeben und eine Lösung von 0,20 g Ascorbinsäure in 1,8 g Wasser in 60 min zudosiert.

15 Anschließend wurde die Dispersion abgekühlt und filtriert über ein 125 µm Filter. Es wurde 1,04 kg einer 43%igen Dispersion erhalten.

Vergleichsdispersion 1

20 In einem mit Dosiereinrichtung und Temperaturregelung ausgerüstetem Polymerisationsgefäß wurden vorgelegt:

Vorlage: 528 g Wasser
46,7 g einer Polystyrolsaatdispersion mit einem Feststoffgehalt von 33%
25 und
einer mittleren Teilchengröße von 30 nm
3,67 g einer 15%igen Lösung von Natriumlaurylsulfat

30 und unter Rühren auf 85 °C erhitzt. Anschließend wurde unter Aufrechterhaltung dieser Temperatur 5 % von Zulauf 2 zugegeben und 5 min gerührt. Danach wurde Zulauf 1 in 180 min zudosiert und parallel dazu die Restmenge von Zulauf 2 in 195 min.

Zulauf 1: 543,2 g Wasser
125,4 g einer 15%igen Lösung von Natriumlaurylsulfat
35 458,0 g n-Butylacrylat
399,6 g Methylmethacrylat
165,1 g Styrol
22,78 g Methacrylsäure
21,45 g Ureidomethacrylat
40 33 g Bisomer MPEG[®] 350 MA (der Fa. Laporte Performance
Chemicals UK)

Zulauf 2: 83,6 g Wasser
4,4 g Natriumperoxodisulfat

Nach Beenden von Zulauf 1 wurde 22 g Wasser zugegeben; nach Beenden von Zulauf
5 2 wurde anschließend 30 min nachpolymerisiert und mit 7,47 g Ammoniak (als 25%ige
wässrige Lösung) neutralisiert. Danach wurde 13,2 g Wasserstoffperoxid (als 5%ige
wässrige Lösung) zugegeben und eine Lösung von 0,557 g Ascorbinsäure in 4,96 g
Wasser in 60 min zudosiert.

10 Anschließend wurde die Dispersion abgekühlt und filtriert über ein 125 µm Filter. Es
wurde 2,48 kg einer 46%igen Dispersion erhalten.

Herstellung der wässrigen Lacke

15 Die einzelnen Komponenten (Herstellernachweis s. Tabelle 2) wurden in der Menge
(Gewichtsteile) und Reihenfolge, wie in Tabelle 3 angegeben, unter Rühren mit einem
Zahnscheiberrührer zudosiert. Nach Zugabe des Tiantdioxidpigmentes wurde die
Drehzahl erhöht auf 2000 Upm und solange dispergiert, bis die Pigmentpaste glatt,
d. h. frei von Klümpchen war. Dann ließ man, falls erforderlich, abkühlen auf Raum-
20 temperatur und gab die restlichen Komponenten bei reduzierter Drehzahl zu.

Tabelle 2

Funktion	Name	Hersteller
Alkydlack	Sikkens Rubbol® AZ	Akzo Nobel, Wunstorf
Dispergiermittel	Disperbyk® 190	Byk-Chemie GmbH, Wesel
	Pigmentverteiler MD 20 und Ultradispers AB30	BASF AG, Ludwigshafen
Entschäumer	Byk® 020	Byk-Chemie GmbH, Wesel
	Tego Airex® 902W	Tego Chemie, Essen
Konservierungsmittel	Parmetol® A26	Schülke & Mayr, Norder- stedt
Lösemittel	Solvenon® DPM	BASF AG, Ludwigshafen
	Texanol®	Eastman Deutschland, Köln
Titaniumdioxidpigment	Tronox® CR 828 Kronos® 2190	Kerr-McGee, Uerdingen Kronos Titan GmbH, Lever- kussen
Verdicker	Collacral® LR 8989	BASF AG, Ludwigshafen
	DSX 3000, DSX 2000 und DSX 1514	Cognis Deutschland GmbH&Co.KG, Düsseldorf

Tabelle 3: Formulierung der Vergleichsdispersion 1 und der (Vergleichs)Beispiele

Komponente	Name	Vergleichsdispersion	(Vergleichs)Beispiele
Wasser		65	74,5
Dispergiermittel	Pigmentverteiler MD 20	20	-
Verdicker	Ultradispers AB 30	15	-
Entschäumer	Byk® 020	-	5
Dispergiermittel	Disperbyk® 190	-	23,5
Verdicker	DSX 2000/1514 (1:0.3)	-	12
Konservierungsmittel	Parmetol® A26	2	-
Entschäumer	Tego Airex® 902W	4	-
Verdicker	DSX 3000	17	-
	Collacra® LR 8989	15	-
Titaniumoxid	Tronox® CR 828	225	-
	Kronos® 2190	-	236
Paste		363	351
Wasser			27
Lösemittel	Texanol®	15	-
	Solvenon® DPM	17	-
	propyleneglycol		22
Entschäumer	Tego Airex® 902W	2	-
Bindemittel		570	600
Wasser		33	-
Gesamt		1000	1000

5 Prüfung der wässrigen Lacke

- Die Bestimmung des Glanzes des Anstrichmittels erfolgt nach DIN EN ISO 2813: Das Anstrichmittel wird mit 240 µm Spaltweite auf eine Glasplatte aufgetragen und 72 Stunden lang bei Raumtemperatur getrocknet. Der Prüfkörper wird in ein kalibriertes Reflektometer Typ haze-gloss (Fa. Byk-Gardner, Geretsried) eingesetzt, und der Reflektometerwert bei 20 und 60° Einstrahlwinkel, sowie der Harze (Glanzschleier) abgelesen. Der ermittelte Reflektometerwert ist ein Maß für den Glanz (je höher der Wert, desto höher der Glanz).
- 15 Die Glanzwerte der Beispiele, Vergleichsbeispiele, der Vergleichsdispersion und eines Alkydlacks sind in der Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Glanzwerte der (Vergleichs)Beispiele, der Vergleichsdispersion und des Alkydlacks

Versuch	Beschreibung	Glanz		
		bei 60°	bei 20°	Glanzscheier
Beispiel 1	mit 45% Alkyd	90	82	0
Beispiel 2	mit 35% Alkyd	90	79	32
Beispiel 3	mit 35% Alkyd	90	74	80
Beispiel 4	mit 35% Alkyd	91	78	52
Beispiel 5	mit 35% Alkyd	88	71	82
Beispiel 6	mit 35% Alkyd	89	74	67
Beispiel 7	0,4 pphm NaPS	91	79	38
Beispiel 8	0,6 pphm NaPS	91	81	28
Beispiel 9	0,8 pphm NaPS	91	81	5
Beispiel 10	1,0 pphm NaPS	91	82	1
Beispiel 11	BMA statt MMA, 0,4 pphm NaPS	90	81	4
Beispiel 12	BMA statt MMA, 0,6 pphm NaPS	91	82	0
Beispiel 13	BMA statt MMA, 0,8 pphm NaPS	91	82	2
Beispiel 14	BMA statt MMA, 1,0 pphm NaPS	90	82	0
Beispiel 15	Alkydgradient	88	70	83
Beispiel 16	Alkydgradient	90	75	80
Beispiel 17	95°C	91	80	30
Beispiel 18	80°C	90	75	76
Beispiel 19	Alkyd höherer Feststoffgehalt	91	78	41
Beispiel 20	mit 25% Alkyd	88	67	101
Vergleichsbeispiel 1	Mini- Emulsionspolyme- risation	87	67	75
Vergleichsbeispiel 2	Polymerisation mit einem Zulauf	90	80	20
Vergleichsdispersion 1	ohne Alkyd	85	62	156
Lösemittelbasierter Al- kydlack	Rubbol® AZ	92	83	17

Patentansprüche

1. Wässrige Bindemittelzusammensetzungen erhältlich durch Emulsionspolymerisation von
- 5
- (A) mindestens einem C₁-C₁₀-Alkyl(meth)acrylat, und/oder einer vinylaromatischen Verbindung mit bis zu 20 C-Atomen oder Mischungen davon (Monomere A),
- (B) sowie gegebenenfalls weiteren Monomeren B und
- (C) mindestens einem wasserlöslichen Alkydharz mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht zwischen 5000 und 40 000 Da,
- 10
- dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation der Monomere A sowie gegebenenfalls B und der Alkyde C in Form eines parallelen Zulaufverfahrens durchgeführt wird.
- 15
2. Wässrige Bindemittelzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Emulsionspolymerisat insgesamt
- (A) 20 bis 90 Gew.-% der Monomere A,
- (B) 0 bis 20 Gew.-% weiterer Monomere B sowie
- (C) 10 bis 60 Gew.-% Alkyd C
- 20
- enthält.
3. Wässrige Bindemittelzusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die vinylaromatischen Verbindungen ausgewählt sind aus der
- 25
- Gruppe Vinyltoluol, α - und p-Methylstyrol, α -Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol oder Styrol oder Mischungen davon.
4. Wässrige Bindemittelzusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die C₁-C₁₀-Alkyl(meth)acrylate ausgewählt sind aus der
- 30
- Gruppe Methyl(meth)acrylat, n-, iso- oder tert.-Butyl(meth)acrylat, Ethylacrylat oder 2-Ethylhexyl(meth)acrylat oder Mischungen davon.
5. Wässrige Bindemittelzusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomere B ausgewählt sind aus der Gruppe der Hydroxylgruppen enthaltenden Monomere, insbesondere der C₁-C₁₀-
- 35
- Hydroxyalkyl(meth)acrylate, (Meth)acrylamid, ethylenisch ungesättigten Säuren, insbesondere Carbonsäuren, wie (Meth)acrylsäure, und deren Anhydride, Dicarbonsäuren und deren Anhydride oder Halbestere, wie Itaconsäure oder Maleinsäure, Fumarsäure und Maleinsäureanhydrid, oder Mischungen davon, Ureido(meth)acrylat, Acetoacetoxy(meth)acrylat oder Diacetonacrylamid.
- 40

6. Wässrige Bindemittelzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente C um ein Alkydharz ausgewählt aus der Gruppe WorléeSol[®] 61A, WorléeSol[®] 61E, WorléeSol[®] 65A, Synthalat[®] W46 oder Synthalat[®] W48 handelt.
- 5
7. Wässrige Bindemittelzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasübergangstemperatur eines Polymers, das aus einer separaten Polymerisation des Monomergemisches aus A bzw. A und B hervorgehen würde kleiner 50 °C und > 20 °C ist.
- 10
8. Verfahren zur Herstellung eines wässrigen Bindemittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation der Monomere A bzw. A und B und der Alkyde C in Form eines parallelen Zulaufverfahrens durchgeführt wird.
- 15
9. Verwendung der wässrigen Bindemittelzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, als Komponente in Anstrichmitteln.
10. Verwendung der Bindemittelzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, als Komponente in Hochglanzlacken.
- 20
11. Anstrichmittel enthaltend eine wässrige Bindemittelzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.
- 25
12. Anstrichmittel gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen Hochglanzlack mit einem Glanz größer 60 bei 20° (° ist Einfallswinkel) handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/057340

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
INV.	C09D167/08	C08L67/08	C08F283/01	C08L33/06	C09D133/06
	C08L35/06	C09D135/06	C08F2/20	C09D5/02	

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal
--

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 083 137 A (AKZO NV [NL]) 6 July 1983 (1983-07-06) claims 1,8,9	1-6,8,9, 11
X	US 4 116 903 A (LIETZ DENNIS E ET AL) 26 September 1978 (1978-09-26) claims 1,2,6-8,17,25	1-6,8,9, 11
A	EP 0 267 562 A (VIANOVA KUNSTHARZ AG [AT]) 18 May 1988 (1988-05-18) claims 1,2,7,10	1-6,8,9, 11
A	EP 0 072 979 A (HENKEL KGAA [DE]) 2 March 1983 (1983-03-02) claims 1-8	1-3,6,8, 9,11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *B* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 5 September 2008	Date of mailing of the international search report 17/09/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Miao, Kathryn

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2008/057340

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0083137	A	06-07-1983	AU 554011 B2	07-08-1986
			AU 9182682 A	07-07-1983
			CA 1190339 A1	09-07-1985
			DE 3267330 D1	12-12-1985
			ES 8308903 A1	16-12-1983
			JP 2044344 B	03-10-1990
			JP 58118863 A	15-07-1983
			US 4447567 A	08-05-1984
US 4116903	A	26-09-1978	GB 1597763 A	09-09-1981
EP 0267562	A	18-05-1988	AT 387971 B	10-04-1989
			DE 3776493 D1	12-03-1992
			DK 597987 A	15-05-1988
			ES 2038647 T3	01-08-1993
			HU 45551 A2	28-07-1988
			JP 2599938 B2	16-04-1997
			JP 63135464 A	07-06-1988
			NO 874584 A	16-05-1988
EP 0072979	A	02-03-1983	DE 3132937 A1	03-03-1983
			JP 58038748 A	07-03-1983
			US 4451596 A	29-05-1984

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/057340

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C09D167/08 C08L67/08 C08F283/01 C08L33/06 C09D133/06
C08L35/06 C09D135/06 C08F2/20 C09D5/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09D C08F

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 083 137 A (AKZO NV [NL]) 6. Juli 1983 (1983-07-06) Ansprüche 1,8,9	1-6,8,9, 11
X	US 4 116 903 A (LIETZ DENNIS E ET AL) 26. September 1978 (1978-09-26) Ansprüche 1,2,6-8,17,25	1-6,8,9, 11
A	EP 0 267 562 A (VIANOVA KUNSTHARZ AG [AT]) 18. Mai 1988 (1988-05-18) Ansprüche 1,2,7,10	1-6,8,9, 11
A	EP 0 072 979 A (HENKEL KGAA [DE]) 2. März 1983 (1983-03-02) Ansprüche 1-8	1-3,6,8, 9,11

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
5. September 2008	17/09/2008
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Miao, Kathryn

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/057340

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0083137	A	06-07-1983	AU 554011 B2 07-08-1986
			AU 9182682 A 07-07-1983
			CA 1190339 A1 09-07-1985
			DE 3267330 D1 12-12-1985
			ES 8308903 A1 16-12-1983
			JP 2044344 B 03-10-1990
			JP 58118863 A 15-07-1983
			US 4447567 A 08-05-1984
US 4116903	A	26-09-1978	GB 1597763 A 09-09-1981
EP 0267562	A	18-05-1988	AT 387971 B 10-04-1989
			DE 3776493 D1 12-03-1992
			DK 597987 A 15-05-1988
			ES 2038647 T3 01-08-1993
			HU 45551 A2 28-07-1988
			JP 2599938 B2 16-04-1997
			JP 63135464 A 07-06-1988
			NO 874584 A 16-05-1988
EP 0072979	A	02-03-1983	DE 3132937 A1 03-03-1983
			JP 58038748 A 07-03-1983
			US 4451596 A 29-05-1984