



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 29 319 T2 2008.03.20**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 285 035 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 29 319.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP01/05510**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 936 362.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/090265**

(86) PCT-Anmeldetag: **11.05.2001**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **29.11.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **26.02.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **11.07.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **20.03.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C09D 175/06 (2006.01)**

**C08G 18/08 (2006.01)**

**C08G 18/42 (2006.01)**

**C08G 18/63 (2006.01)**

**C08G 18/68 (2006.01)**

**C08G 18/81 (2006.01)**

**C08F 283/01 (2006.01)**

**C09D 167/06 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:

**00201761 19.05.2000 EP**

(73) Patentinhaber:

**Akzo Nobel Coatings International B.V.,  
Arnhem/Arnhem, NL**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,  
50667 Köln**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**BUTER, Roelof, NL-6952 HT Dieren, NL;  
STEENBERGEN, Andre, NL-6813 DV Arnhem, NL;  
GEURINK, Petrus Johannes, NL-2215 WK  
Voorhout, NL; SCHERER, Taco, NL-2023 EN  
HAARLEM, NL**

(54) Bezeichnung: **WÄSSRIGE VERNETZBARE BINDEMittelZUSAMMENSETZUNG UND BESCHICHTUNGS-,  
LACK- ODER DICHTMITTELZUSAMMENSETZUNG, DIE DIESE BINDEMittelZUSAMMENSETZUNG BEINHAL-  
TET**

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 eingelegt, 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**

**[0001]** Die Erfindung betrifft eine vernetzbare Bindemittel-Zusammensetzung auf Wasserbasis, umfassend  
 (A) eine wässrige Dispersion eines Polyester-Polyacrylat-Hybridharzes, wobei 50 bis 90 Gew.-% davon aus Polyester bestehen und 10 bis 50 Gew.-% davon aus Polyacrylat bestehen, wobei das Hybridharz erhältlich ist, indem eine Zusammensetzung ungesättigter Monomere auf ein teilweise ungesättigtes, hydroxyfunktionelles Polyesterharz gepfropft wird, und  
 (B) ein organisches Polyisocyanat, und

ihre Verwendung zur Herstellung einer Beschichtungs-, Lack- oder Dichtzusammensetzung.

**[0002]** Zweikomponenten-Bindemittel-Zusammensetzungen auf Wasserbasis auf der Grundlage von Polyester-Polyacrylat-Hybridharzen mit Hydroxylfunktionalität und organischen Polyisocyanaten sind u.a. aus WO 97/19118 und WO 94/13720 bekannt.

**[0003]** WO 97/19118 offenbart ein wasserdissipierbares Polymer, das einen wenigstens teilweise ungesättigten Polyester mit einer Molmasse zwischen 300 und 3000, einer OH-Zahl zwischen 20 und 300 und einer Säurezahl <5 mg KOH/g umfasst, wobei ein Sulfonsäuresalzgruppen enthaltendes Acrylpolymer auf diesen Polyester gepfropft worden ist. Ein Nachteil der hier offenbarten Beschichtungszusammensetzungen auf Wasserbasis besteht darin, dass sie an einem übermäßigen Schäumen leiden, wenn sie mittels Spritzen aufgetragen werden.

**[0004]** WO 94/13720 offenbart eine Polymerdispersion auf der Grundlage von Polyester und Acrylat mit einem Feststoffgehalt zwischen 30 und 55 Gew.-%, das durch eine radikalische Polymerisation von 80 bis 20 Gew.-% wenigstens

- (a) eines (Meth)Acrylsäureesters von Mono- oder Polyalkoholen, wobei die Ester zusätzlich freie Hydroxylgruppen enthalten können, und
- (b) einer ethylenisch ungesättigten, wenigstens monofunktionellen Säure und gegebenenfalls
- (c) eines ethylenisch ungesättigten Monomers, das sich von (a) und (b) oder Mischungen davon unterscheidet,

mit von 20 bis 80 Gew.-% eines radikalisch polymerisierbaren Polyesterharzes mit 0,2 bis 1,5 polymerisierbaren Doppelbindungen pro Molekül, das erhältlich ist durch die Polykondensation von wenigstens zweiwertigen Polyalkoholen mit wenigstens zweiwertigen Polycarbonsäuren oder deren Derivaten in Gegenwart von Polyalkoholen und/oder Polycarbonsäuren, die wenigstens eine polymerisierbare Doppelbindung enthalten, erhalten werden kann.

**[0005]** Wenn solche Polymerdispersionen von wässrigen, organischen Polyester-Acrylat-Polyolen jedoch mit Polyisocyanaten vereinigt werden, kann das Vorhandensein von organischen Aminen, die zur wenigstens partiellen Neutralisation der Carbonsäuren verwendet werden, die unerwünschte Reaktion zwischen Wasser und Isocyanat katalysieren. Dadurch wird Kohlendioxid erzeugt, das schäumen kann, was zu unerwünschten Wirkungen wie Fehlern in einer Beschichtungsschicht führen kann.

**[0006]** Demgemäß besteht ein Nachteil der bekannten Beschichtungszusammensetzungen auf Wasserbasis darin, dass entweder ihre Topfzeit verbesserungswürdig ist oder dass sie während des Spritzens ein übermäßiges Schäumen verursachen.

**[0007]** Die Erfindung macht jetzt Bindemittel-Zusammensetzungen auf Wasserbasis verfügbar, die die Gebrauchseigenschaften nicht aufgrund eines übermäßigen Schäumens verschlechtern und die eine annehmbare Topfzeit und Härtungsgeschwindigkeit haben, wobei die Zusammensetzungen wässrige Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersionen mit einem Feststoffgehalt von mehr als 30 Gew.-% bei einer Viskosität von 0,1 bis 5 Pa·s und ein organisches Polyisocyanat umfassen.

**[0008]** Die Erfindung macht vernetzbare Bindemittel-Zusammensetzungen auf Wasserbasis verfügbar, umfassend (A) eine wässrige Dispersion eines Polyester-Polyacrylat-Hybridharzes, wobei 50 bis 90 Gew.-% davon aus Polyester bestehen und 10 bis 50 Gew.-% davon aus Polyacrylat bestehen, wobei das Hybridharz erhältlich ist, indem eine Zusammensetzung radikalisch polymerisierbarer, ungesättigter Monomere auf ein teilweise ungesättigtes, hydroxyfunktionelles Polyesterharz gepfropft wird, und (B) ein organisches Polyisocyanat, dadurch gekennzeichnet, dass der teilweise ungesättigte, hydroxyfunktionelle Polyester eine Hydroxylzahl von 50 bis 350, eine COOH-Zahl von höchstens 10 mg KOH/g und ein Zahlenmittel der Molmasse gegebenen-

falls nach einer Kettenverlängerung mit einem Polyisocyanat von 400 bis 3000 hat und durch eine Reaktion einer Mischung von Polycarbonsäure und gegebenenfalls Monocarbonsäuren, wobei wenigstens 50 mol-% dieser Poly- und/oder Monocarbonsäuren aliphatische Säuren mit 6-12 Kohlenstoffatomen sind, und gegebenenfalls einer tri- oder höherfunktionellen Polysäure mit einem oder mehreren (cyclo)aliphatischen Alkoholen, die ein aliphatisches und/oder ein cycloaliphatisches Diol umfassen, wobei 0,5-6 mol-% der Säuren und/oder Alkohole ethylenisch ungesättigt sind, und gegebenenfalls einem tri- oder höherfunktionellen Polyalkohol und gegebenenfalls einem Mono- und/oder Bisepoxid erhältlich ist und die Zusammensetzung der radikalisch polymerisierbaren, ungesättigten Monomere eine Mischung von hydrophoben und hydrophilen Monomeren umfasst, wobei

- (a) die hydrophoben Monomere ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus aromatischen Vinylverbindungen und (Cyclo)Alkyl(meth)acrylaten mit 4 oder mehr Kohlenstoffatomen in der (Cyclo)Alkylgruppe und
- (b) die hydrophilen Monomere ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus (Meth)Acrylsäure, (Meth)Acrylamid, (Meth)Acrylnitril, die gegebenenfalls substituiert sind, ungesättigten Monomeren, die eine Sulfonsäuresalzgruppe enthalten, Hydroxyalkyl(meth)acrylaten und gegebenenfalls ungesättigten Monomeren, die nichtionische Gruppen wie C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyalkylenoxidgruppen enthalten,

wobei das Stoffmengenverhältnis der Gruppen der ungesättigten Carbonsäure zu den Gruppen der ungesättigten Sulfonsäuren zwischen 1:1 und 4:1 beträgt, das Stoffmengenverhältnis der Komponenten (a) zu den Komponenten (b) zwischen 1:2 und 3:1 beträgt, die COOH-Zahl zwischen 20 und 80 beträgt und die SO<sub>3</sub>H-Zahl zwischen 10 und 40 beträgt und die Carbonsäuregruppen wenigstens teilweise neutralisiert sind.

**[0009]** Es sollte als hochgradig überraschend betrachtet werden, dass durch die Benutzung dieser sehr speziellen Zusammensetzungen für den Polyester und das Polyacrylat in den vorgeschlagenen Hybridharzen der Erfindung sowohl die Topfzeit als auch die Härtungsgeschwindigkeit von Beschichtungszusammensetzungen, die diese Harze enthalten, innerhalb der vorgesehenen Zielvorgaben bleiben.

**[0010]** Dasselbe gilt für die Sprüheigenschaften von Beschichtungszusammensetzungen, die diese Hybridharze enthalten, die nicht an einem übermäßigen Schäumen leiden. Die erfindungsgemäßen Hybridharze ergeben stabile wässrige Beschichtungszusammensetzungen, die, wenn sie gehärtet sind, qualitativ hochwertige Beschichtungen ergeben.

**[0011]** Beschichtungszusammensetzungen, die aus solchen erfindungsgemäßen Bindemittel-Zusammensetzungen hergestellt sind, sind weiterhin durch Eigenschaften wie eine hervorragende Härte, chemische Beständigkeit, Wasserbeständigkeit, Klarheit des Bildes (DOI) und einen hervorragenden Glanz gekennzeichnet.

**[0012]** Weiterhin verfügbar gemacht werden gemäß der Erfindung eine vernetzte Beschichtung, die von einer solchen Beschichtungszusammensetzung stammt, und ein beschichtetes Substrat, das hergestellt worden ist, indem eine hier oben definierte Beschichtungszusammensetzung auf ein Substrat aufgetragen worden ist, ein Entfernen der Trägerphase der Zusammensetzung auf Wasserbasis bewirkt oder zugelassen worden ist und eine Vernetzung der auf das Substrat aufgetragenen Beschichtung bewirkt worden ist.

**[0013]** Der teilweise ungesättigte Polyester mit Hydroxyfunktionalität des erfindungsgemäßen Polyester-Polyacrylat-Hybridharzes kann hergestellt werden, indem herkömmliche Polymerisationsverfahren angewandt werden, von denen bekannt ist, dass sie zur Synthese von Polyestern wirksam sind. Die Reaktion zur Bildung des teilweise ungesättigten Polyesters mit Hydroxyfunktionalität kann in einer oder in mehreren Stufen durchgeführt werden. Vorzugsweise ist der Polyester ein verzweigter Polyester. Zum Erhalt eines verzweigten Polyesters kann die Kondensationsreaktion in Gegenwart eines Verzweigungsmittels durchgeführt werden, bei dem es sich um eine tri- oder höherfunktionelle Säure und/oder einen tri- oder höherfunktionellen Alkohol handeln kann. Hinsichtlich der tri- oder höherfunktionellen Säure ist eine Säure bevorzugt, die aus der Gruppe von Trimellithsäure und Pyromellithsäure oder dem Anhydrid davon ausgewählt ist. Hinsichtlich des tri- oder höherfunktionellen Alkohols ist ein Polyalkohol bevorzugt, der aus der Gruppe von 1,1,1-Trimethylolpropan, 1,1,1-Trimethylolethan, 1,2,3-Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Mischungen davon ausgewählt ist. Noch mehr bevorzugt ist die Verwendung eines tri- oder höherfunktionellen Polyalkohols. Am meisten bevorzugt ist die Verwendung von 1,1,1-Trimethylolpropan.

**[0014]** Um im resultierenden Polyester eine Hydroxyfunktionalität zu erreichen, sollte ein stöchiometrischer Überschuss der Hydroxylkomponente verwendet werden. Die Hydroxylzahl des Polyesters kann durch das Einarbeiten eines Verzweigungsmittels weiter erhöht werden. Vorzugsweise hat der Polyester eine mittlere Hydroxyfunktionalität von >2, noch mehr bevorzugt >2,3 und am meisten bevorzugt >2,5.

**[0015]** Bei Bedarf kann der Polyester durch eine Kettenverlängerung mit einem Diisocyanat wie Hexamethyldiisocyanat oder Isophorondiisocyanat auch Urethangruppen enthalten, und er kann weiterhin mit einem Anteil von Carbonylamino-Verbindungsgruppen  $-C(=O)-NH-$  (d.h. Amid-Verbindungsgruppen) versehen werden, indem ein zweckmäßiges Reagens mit Aminofunktionalität als Teil der "Hydroxykomponente" eingeschlossen wird (wobei solche Amidbindungen tatsächlich dahingehend brauchbar sind, dass sie hydrolysebeständiger und hydrophiler sind).

**[0016]** Die (Poly)Carbonsäuren können m-aromatische Dicarbonsäuren, p-aromatische Dicarbonsäuren, cycloaliphatische Dicarbonsäuren, aliphatische Dicarbonsäuren, vorzugsweise mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen, noch mehr bevorzugt mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, und aliphatische Monocarbonsäuren, vorzugsweise mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen, noch mehr bevorzugt mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, oder Mischungen davon umfassen. Wenigstens 50 mol-%, vorzugsweise 60-100 mol-%, noch mehr bevorzugt 65-100 mol-% der Mono- und/oder Polycarbonsäuren sollten aliphatische Säuren mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen sein.

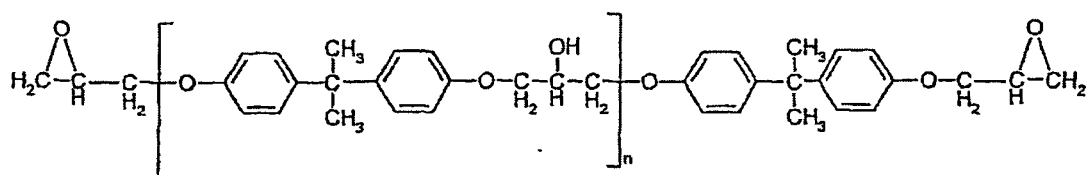
**[0017]** Geeignete Polycarbonsäuren zum Erhalt einer hervorragenden Hydrolysebeständigkeit sowie hervorragender mechanischer Eigenschaften sind aromatische Dicarbonsäuren wie Isophthalsäure, Terephthalsäure, Dimethylterephthalat, cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Camphersäure und Hexahydrophthalsäureanhydrid oder Mischungen davon. Geeignete aliphatische Dicarbonsäuren und/oder aliphatische Monocarbonsäuren mit vorzugsweise 6 Kohlenstoffatomen umfassen Azelaensäure, Sebacinsäure, Isononansäure, Decansäure, 2-Ethylhexylcarbonsäure, Dimethylolpropionsäure und Dodecansäure oder Mischungen davon.

**[0018]** Die (Poly)Alkohole können aliphatische Dirole vorzugsweise mit wenigstens 4 Kohlenstoffatomen und cycloaliphatische Dirole vorzugsweise mit wenigstens 4 Kohlenstoffatomen umfassen.

**[0019]** Geeignete Dirole zur Herstellung der hydroxyfunktionellen Polyester sind Dirole mit wenigstens 4 Kohlenstoffatomen wie 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2-Ethyl-2-propyl-1,3-propandiol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandiol, das entsprechende Cyclohexandimethanol und Mischungen davon.

**[0020]** Gegebenenfalls können Monoalkohole zur Herstellung des Polyesterharzes verwendet werden. Beispiele für Monoalkohole umfassen n-Hexanol, 2-Ethylhexanol, Cyclohexanol, tert.-Butylcyclohexanol, Stearylalkohol, Dodecanol und Mischungen davon.

**[0021]** Der teilweise ungesättigte Polyester mit Hydroxyfunktionalität kann weiterhin ein Mono- und/oder Bisepoxid enthalten. Besonders geeignete epoxyhaltige Verbindungen sind Glycidylether wie Alkylglycidylether, zum Beispiel Butylglycidylether und 2-Ethylhexylglycidylether, Glycidylester einschließlich Glycidylestern von Carbonsäuren, zum Beispiel Glycidylestern von  $\alpha,\alpha$ -Dimethyloctansäure und dem Glycidylester von Versatic Acid (als Cardura<sup>®</sup> E-10 von Shell erhältlich) oder Bisepoxidverbindungen auf der Grundlage von Bisphenol A gemäß der folgenden Formel



wobei n von 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 3 reicht. Ein Beispiel dafür ist das Bisepoxid Epikote 828 von Shell. Die Einführung eines Mono- und/oder Bisepoxids führt zu einer Verminderung der COOH-Zahl.

**[0022]** Der teilweise ungesättigte Polyester mit Hydroxyfunktionalität, der im erfindungsgemäßen Polyester-Polyacrylat-Hybridharz verwendet wird, kann durch eine direkte Veresterung der Bestandteile erhalten werden, wobei ein Teil davon bereits in Esterdiolen oder Polyesterdiolen umgewandelt sein kann.

**[0023]** Die Polykondensationsreaktion wird gewöhnlich in Gegenwart eines Katalysators wie ortho-Phosphorsäure oder eines Katalysators auf der Grundlage von Sn bei einer Temperatur im Bereich von 150 °C bis 230 °C durchgeführt.

**[0024]** Die Polykondensationsreaktion kann in einem Lösungsmittel durchgeführt werden, um Wasser azeotrop zu entfernen. Geeignete Lösungsmittel umfassen Xylol, Toluol und Mischungen davon.

**[0025]** Alternativ kann der Polyester hergestellt werden, indem ein (Poly)Alkohol zu einer Reaktionsmischung

einer oder mehrerer (Poly)Carbonsäuren und einer oder mehrerer Mono- und/oder Bisepoxidverbindungen bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Katalysators gegeben wird. Geeignete (Poly)Carbonsäuren umfassen die oben erwähnten. Geeignete Epoxidverbindungen umfassen die oben erwähnten. Geeignete Katalysatoren umfassen Triphenylbenzylphosphoniumchlorid und Cr(III)-2-ethylhexanoat. Geeignete (Poly)Alkohole umfassen die oben erwähnten.

**[0026]** Zur Einarbeitung von ethylenisch ungesättigten Gruppen in den teilweise ungesättigten Polyester mit Hydroxyfunktionalität werden ungesättigte Monomere in einer Menge von 0,5-6 mol-% Säuren und/oder Alkohole, vorzugsweise 1-5 mol-%, noch mehr bevorzugt 1-3,5 mol-%, verwendet. Besonders bevorzugte ungesättigte Monomere sind ungesättigte Säuren, ungesättigte Alkohole, ungesättigte Fettsäuren und Derivate davon wie Anhydride oder Ester, insbesondere konjugierte ungesättigte Fettsäuren. Eine Ungesättigtheit kann auch nach der Polymerbildung mittels eines ungesättigten Monoisocyanats, zum Beispiel Dimethyl-m-isopropenylbenzylisocyanat, erhalten werden. Es ist auch möglich, einen Carboxylgruppen enthaltenden Polyester herzustellen, gefolgt von einer Reaktion mit einem Oxirangruppen enthaltenden Monomer wie Allylglycidylether oder Glycidylmethacrylat.

**[0027]** Beispiele für ungesättigte Alkohole sind Glycerinmonoallylether, Trimethylolpropanmonoallylether, Butendiol und/oder Dimethylolpropionsäuremonoallylether. Beispiele für ungesättigte Säuren umfassen Maleinsäure, Muconsäure, Crotonsäure, Citraconsäure und Itaconsäure. Bevorzugt ist ein teilweise ungesättigter Polyester mit Hydroxyfunktionalität, der 0,05 bis 0,5 ethylenisch ungesättigte Gruppen pro Molekül enthält.

**[0028]** Das Polyesterharz kann eine Carbonsäurezahl von  $\leq 10$  mg KOH/g, vorzugsweise  $\leq 7$  mg KOH/g, noch mehr bevorzugt  $\leq 5$  mg KOH/g haben. Das Polyesterharz hat eine Hydroxylzahl von 50 bis 350 mg KOH/g, vorzugsweise 100 bis 350 mg KOH/g, noch mehr bevorzugt 150 bis 350 mg KOH/g. Das Polyesterharz hat ein Zahlenmittel der Molmasse im Bereich von 400 bis 3000, vorzugsweise 750 bis 2500, noch mehr bevorzugt 1000 bis 2000.

**[0029]** Das Polyester-Polyacrylat-Hybridharz wird durch die Additionspolymerisation der radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Monomere in Gegenwart des hier oben beschriebenen teilweise ungesättigten Polyesters mit Hydroxyfunktionalität erhalten. Bei diesem Verfahren wird das Additionspolymer am Polyesterharz gebunden, indem es auf die ungesättigten Gruppen im Polyester gepfropft wird. Wenn in dieser Anmeldung der Begriff "Pfropfen" verwendet wird, ist eine Additionspolymerisationsreaktion bis zu einem Grad von mehr als 0 % (bis zu einem Maximum von 100 %) der radikalisch polymerisierbaren Monomere der ungesättigten Bindungen im Polyesterharz gemeint.

**[0030]** Die Pfropfpolymerisation der radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Monomere in Gegenwart des teilweise ungesättigten Polyesterharzes mit Hydroxyfunktionalität wird gewöhnlich in einer Inertatmosphäre (z.B. aus Stickstoff) in Gegenwart eines Radikalinitiators durchgeführt. Die Reaktion wird vorzugsweise in einem wassermischbaren organischen Lösungsmittel bei einer Temperatur im Bereich von 60 °C bis 200 °C durchgeführt. Die Menge des organischen Lösungsmittels liegt gewöhnlich im Bereich von 0 bis 30 Gew.-%, berechnet auf der Grundlage der gesamten Reaktionsmischung. Geeignete Beispiele für ein solches Lösungsmittel sind Glycolether und Propylenglycolether wie Methoxypropanol, Butoxypropanol, Isopropanol, Diethylenglycolmonobutylether, Diethylenglycolmonomethylether, Dipropylenglycolmonomethylether, Propoxypropanol, Diethylenglycoldimethylether und N-Methylpyrrolidon. Darüber hinaus können kleine Mengen an nicht wassermischbaren organischen Lösungsmitteln wie Ethylmethylketon und Methylisobutylketon verwendet werden.

**[0031]** Geeignete Radikalinitiatoren umfassen: Dibenzoylperoxid, Dicumylperoxid, Methylethylketonperoxid, Cumylhydroperoxid, tert.-Butyloxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylcumylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Di-tert.-butylperoxy-3,5,5-trimethylcyclohexan und 1,3-Bis(tert.-butyl)peroxyisopropylbenzol. Ebenfalls geeignet sind Mischungen der oben erwähnten Initiatoren. Die ausgewählte Menge, die davon zu verwenden ist, liegt üblicherweise im Bereich von 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 5 Gew.-%, berechnet auf der Grundlage des Gesamtgewichts der Monomermischung.

**[0032]** Ein weiter Bereich von radikalisch polymerisierbaren, ungesättigten Monomeren ist zur Auswahl für die Ketten des Additionspolymers verfügbar. Die Zusammensetzung der ungesättigten Monomere umfasst eine Mischung von hydrophoben und hydrophilen Monomeren.

**[0033]** Beispiele für ungesättigte hydrophobe Monomere sind aromatische Vinylverbindungen wie Styrol, Vinyltoluol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Vinylnaphthalin und (Cyclo)alkyl(meth)acrylate mit 4 oder mehr, vorzugsweise von

4 bis 12 Kohlenstoffatomen in der (Cyclo)Alkylgruppe, wie Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat und Cyclohexyl(meth)acrylat. Bevorzugte ungesättigte hydrophobe Monomere umfassen Styrol und 2-Ethylhexylacrylat.

**[0034]** Beispiele für ungesättigte hydrophile Monomere sind (Meth)Acrylsäure, (Meth)Acrylamid und (Meth)Acrylnitril, die gegebenenfalls substituiert sind, ungesättigte Monomere, die eine Sulfonsäuresalz-Gruppe enthalten, Hydroxyalkyl(meth)acrylate und Monomere, die nichtionische Gruppen wie C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxypolyalkoxyalkylen(meth)acrylate enthalten. Beispiele für substituierte (Meth)Acrylsäure-, (Meth)Acrylamid- und (Meth)Acrylnitril-Monomere umfassen N-Alkyl(meth)acrylamide und N-Methylol(meth)acrylamid.

**[0035]** Beispiele für Hydroxyalkyl(meth)acrylate umfassen 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 6-Hydroxyhexylacrylat und p-Hydroxypolypropylenglycol(meth)acrylat. Beispiele für ungesättigte Sulfonsäuresalz-Gruppen enthaltende Monomere umfassen Styrolsulfonsäure, Dodecylallylsulfosuccinat und 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure, die mit einem Neutralisationsmittel wie einem Amin oder einem Alkalimetallsalz, vorzugsweise einem Amin oder Natriumhydroxid, neutralisiert sind. Die Aminverbindung kann aus der Gruppe von tertiären Aminverbindungen ausgewählt sein, von denen dem Fachmann bekannt ist, dass sie Sulfonsäuregruppen stabilisieren, wie Dimethylethanolamin, Triethylamin. Die Aminverbindung kann mit der Sulfonsäureverbindung eingewogen werden und neutralisiert die Sulfonsäuregruppe, wodurch die Sulfonsäureverbindung in der Monomermischung dispergierbar gemacht wird, oder sie kann zur Monomermischung gegeben werden, die die Sulfonsäureverbindung bereits enthält. Bisher sind optimale Ergebnisse mit einer Bindemittel-Zusammensetzung erhalten worden, bei der die Sulfonsäuren aus dem Dimethylethanolamin-Salz von Styrolsulfonsäure, dem Dimethylethanolamin-Salz von Dodecylallylsulfosuccinat, Natriumdodecylallylsulfosuccinat und Natrium-2-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure ausgewählt sind.

**[0036]** Beispiele für ungesättigte, eine nichtionische Gruppe enthaltende Monomere umfassen ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxypolyalkylenoxidacrylat oder -methacrylat oder das Produkt der Reaktion von 1 mol Dimethyl-m-isopropenylbenzylisocyanat mit 1 mol eines C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxypolyalkylenoxidamins. Die bevorzugten Alkylenoxidgruppen sind Ethylenoxidgruppen, wobei alternativ Propylenoxidgruppen oder Mischungen von Ethylenoxid- und Propylenoxidgruppen auch brauchbar sind. Beispielsweise können die Alkylenoxidgruppen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyether von Polyalkylenglycolen mit der Struktur: -O-(-CH<sub>2</sub>-CHR<sup>2</sup>-O)<sub>x</sub>-R<sup>1</sup> sein, wobei R<sup>1</sup> ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 Kohlenstoffatomen ist, R<sup>2</sup> ein H-Atom oder eine Methylgruppe ist, x zwischen 2 und 50, vorzugsweise zwischen 2 und 25 ist. Die Verteilung der Alkylenoxidgruppen kann statistisch, alternierend oder blockförmig sein. Beispiele sind C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxypoly-C<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>)-alkylenoxidglycol und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxypoly-C<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>)-alkylenoxid-1,3-diol, wobei "Poly-C<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>)-alkylenoxid" für Polyethylenoxid steht, das gegebenenfalls Propylenoxid-Einheiten umfasst. Vorzugsweise umfasst das Polyester-Polyacrylat-Hybrid bis zu 15 Gew.-% C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxypolyalkylenoxid-Gruppen mit einem Zahlenmittel der Molmasse von 500 bis 3000, vorzugsweise zwischen 500 und 1500, noch mehr bevorzugt zwischen 500 und 1250, wobei ein Polyester-Polyacrylat-Hybrid, das 1 bis 10 Gew.-% C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxypolyalkylenoxid-Gruppen umfasst, bevorzugt ist. Gute Ergebnisse werden mit einem Polyester-Polyacrylat-Hybrid erhalten, wobei die Polyalkylenoxid-Einheiten Polyethylenoxid-Einheiten sind.

**[0037]** Bevorzugt sind die Produkte der Reaktion von 1 mol Dimethyl-m-isopropenylbenzylisocyanat mit 1 mol eines C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxypolyalkylenoxidamins, wobei das Amin aus den Methoxypolyoxyethylen-/Methoxypolyoxypropylenaminen ausgewählt ist, die von Texaco unter der Handelsbezeichnung Jeffamine<sup>®</sup> erhältlich sind, wie Jeffamine<sup>®</sup> M-1000 (PO/EO = 3/19, Mn = 1,176) und Jeffamine<sup>®</sup> M-2070 (PO/EO = 10/32, Mn = 2200).

**[0038]** Das Stoffmengenverhältnis von ungesättigten Carbonsäuregruppen zu ungesättigten Sulfonsäuregruppen im Polyester-Polyacrylat-Hybrid beträgt zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1. Das Stoffmengenverhältnis von hydrophoben Monomeren zu hydrophilen Monomeren im Polyester-Polyacrylat-Hybrid beträgt zwischen 1:2 und 3:1, vorzugsweise zwischen 1:1 und 2:1.

**[0039]** Weiterhin wird eine Bindemittel-Zusammensetzung bevorzugt, bei der die Hydroxylzahl des Polyacrylats zwischen 40 und 250 mg KOH/g, vorzugsweise zwischen 50 und 150 mg KOH/g, beträgt. Bisher sind optimale Ergebnisse mit einer Bindemittel-Zusammensetzung erhalten worden, bei der das Polyacrylat eine COOH-Zahl zwischen 20 und 80 mg KOH/g, vorzugsweise 20 und 60 mg KOH/g, eine SO<sub>3</sub>H-Zahl zwischen 10 und 40 mg KOH/g, vorzugsweise 10 und 30 mg KOH/g, hat und die bis zu 15 Gew.-% einer nichtionischen Gruppe enthält. Die OH-, COOH- und SO<sub>3</sub>H-Zahlen des Polyacrylatteils des Hybridharzes sind (berechnete) theoretische Werte.

**[0040]** Obwohl die Sulfonsäure- und die nichtionischen stabilisierenden Gruppen in den Polyacrylatteil des Hybridharzes eingearbeitet sind, ist es auch möglich, solche Gruppen in den Polyesterteil des Hybridharzes einzuarbeiten.

**[0041]** Am Ende der Pfropfreaktion der Acrylatmonomere auf dem Polyesterharz können die Carbonsäuregruppen des Polyester-Polyacrylat-Hybrids mit Ammoniak, einem Amin und/oder einem Alkalimetallsalz neutralisiert werden, wonach Wasser vorzugsweise zur heißen Schmelze bei einer Temperatur ab 100 °C bis 110 °C gegeben wird, wonach die Temperatur allmählich bis zur Raumtemperatur erniedrigt wird. Die auf diese Weise erhaltene wässrige Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion hat einen Feststoffgehalt von 30 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 60 Gew.-%, noch mehr bevorzugt 38 bis 48 Gew.-%, bei einer Viskosität von bis zu 5 Pa·s, vorzugsweise 0,2 bis 3 Pa·s, noch mehr bevorzugt 0,4 bis 2 Pa·s. Die mittlere Teilchengröße der so erhaltenen Dispersion liegt im Bereich von 30 bis 300 nm und vorzugsweise im Bereich von 50 bis 200 nm.

**[0042]** Das Polyester-Polyacrylat-Hybridharz hat eine Hydroxylzahl von 25 bis 400 mg KOH/g, vorzugsweise 100 bis 300 mg KOH/g. Das Polyester-Polyacrylat-Hybridharz hat eine Carbonsäure-Zahl von 1 bis 40 mg KOH/g, vorzugsweise 3 bis 25 mg KOH/g, noch mehr bevorzugt 5 bis 20 mg KOH/g. Das Polyester-Polyacrylat-Hybridharz hat eine Sulfonatzahl von 0,5 bis 15 mg KOH/g, vorzugsweise 1 bis 10 mg KOH/g, noch mehr bevorzugt 2,5 bis 7,5 mg KOH/g. Gewöhnlich ist eine Polyester-Polyacrylat-Hybridharz-Dispersion bevorzugt, wobei der pH-Wert der wässrigen Dispersion zwischen 6 und 9 und vorzugsweise zwischen 7 und 8,5 liegt.

**[0043]** Das Polyester-Polyacrylat-Hybrid umfasst 50 bis 90 Gew.-% Polyester und 10 bis 50 Gew.-% Polyacrylat, vorzugsweise 55 bis 85 Gew.-% Polyester und 15 bis 45 Gew.-% Polyacrylat.

**[0044]** Beispiele für neutralisierende Alkalimetallsalze umfassen LiOH, KOH und NaOH. Beispiele für geeignete neutralisierende Amine umfassen primäre, sekundäre und tertiäre Amine. Geeignete Amine sind beispielsweise Isopropylamin, Butylamin, Ethanolamin, 3-Amino-1-propanol, 1-Amino-2-propanol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol oder 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol. Sekundäre Amine, die verwendet werden können, sind beispielsweise Morpholin, Diethylamin, Dibutylamin, N-Methylethanolamin, Diethanolamin oder Diisopropanolamin. Beispiele für geeignete tertiäre Amine umfassen Trimethylamin, Triethylamin, Triisopropylamin, Triisopropanolamin, N,N-Dimethylethanolamin, Dimethylisopropylamin, N,N-Diethylethanolamin, 1-Dimethylamino-2-propanol, 3-Dimethylamino-1-propanol, 2-Dimethylamino-2-methyl-1-propanol, N-Methyldiethanolamin, N-Ethyldiethanolamin, N-Butyldiethanolamin, N-Ethylmorpholin. Tertiäre Amine sind bevorzugt. Noch mehr bevorzugt ist N,N-Dimethylethanolamin.

**[0045]** Das organische Polyisocyanat (Komponente B) umfasst hydrophobe, polyfunktionelle, vorzugsweise freie Polyisocyanate mit einer mittleren NCO-Funktionalität von mehr als 2, vorzugsweise 2,5 bis 5, und ihre Beschaffenheit kann (cyclo)aliphatisch, araliphatisch oder aromatisch sein. Vorzugsweise hat die Polyisocyanat-Komponente (B) eine Viskosität bei 22 °C von 0,1 bis 5 Pa·s. Das Polyisocyanat kann Biuret-, Urethan-, Uretidion- und Isocyanurat-Derivate umfassen. Beispiele für ein Polyisocyanat umfassen 1,6-Hexandiisocyanat, 2,4-Toluoldiisocyanat, 2,6-Toluoldiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobutan, 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,10-Diisocyanatodecan, 4,4-Diisocyanatocyclohexan, 2,4-Hexahydrotoluoldiisocyanat, 2,6-Hexahydrotoluoldiisocyanat, Norbornandiisocyanat, 1,3-Xylylendiisocyanat, 12,4-Xylylendiisocyanat, 1-Isocyanato-3-(isocyanatomethyl)-1-methylcyclohexan, m- $\alpha,\alpha,\alpha'$ -Tetramethylxylylendiisocyanat, 1,8-Diisocyanato-4-(isocyanatomethyl)octan, Isophorondiisocyanat oder Bis(isocyanatcyclohexyl)methan und die oben erwähnten Derivate davon und Mischungen davon. Normalerweise sind diese Produkte bei Raumtemperatur flüssig und in einem weiten Bereich kommerziell erhältlich. Bevorzugt sind cyclische Trimere (Isocyanurate) von 1,6-Hexandiisocyanat und Isophorondiisocyanat. Gewöhnlich enthalten diese Verbindungen kleine Mengen ihrer höheren Homologe. Auch Isocyanataddukte können verwendet werden. Beispiele dafür sind das Addukt von 3 mol Toluoldiisocyanat an 1 mol Trimethylolpropan, das Addukt von 3 mol m- $\alpha,\alpha,\alpha'$ -Tetramethylxylylendiisocyanat an 1 mol Trimethylolpropan. Gegebenenfalls kann das hydrophobe Polyisocyanat durch ein hydrophiles Polyisocyanat teilweise ersetzt sein. Ein solches hydrophiles Polyisocyanat kann eine Polyisocyanat-Verbindung sein, die durch nichtionische Gruppen wie die oben erwähnten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyalkylenoxid-Gruppen substituiert ist. Vorzugsweise sind in der gesamten festen Polyisocyanat-Verbindung, d.h. dem organischen, hydrophoben und hydrophilen Polyisocyanat, 1 bis 30 Gew.-% nichtionische Gruppen, noch mehr bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, am meisten bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, vorhanden. Bevorzugt sind die Isocyanurate von 1,6-Hexandiisocyanat und Isophorondiisocyanat, die durch Methoxypolyethylenglycol substituiert sind.

**[0046]** Das Polyisocyanat und die wässrige Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion sollten in einem solchen Verhältnis vermischt werden, dass das NCO:OH-Verhältnis im Bereich von 0,5-3:1, vorzugsweise 0,75-2,5:1

und noch mehr bevorzugt 1-2:1 liegt.

**[0047]** Das Polyisocyanat B) und gegebenenfalls das hydrophile Polyisocyanat können mittels jeder geeigneten Technik Komponente A) zugemischt werden. Ein einfaches Rühren ist gewöhnlich aber ausreichend. Manchmal kann es nützlich sein, das Polyisocyanat mit einem organischen Lösungsmittel wie Ethylacetat oder 1-Methoxy-2-propylacetat etwas zu verdünnen, um seine Viskosität zu vermindern.

**[0048]** Die Bindemittel-Zusammensetzung kann Katalysatoren wie Amine und Katalysatoren auf der Grundlage von Sn enthalten. Beispiele dafür umfassen Dibutylzinndilaurat und Dibutylzinndiacetat. Die Topfzeit bei Raumtemperatur beträgt in Abhängigkeit von der Verwendung der Katalysatoren und von deren Menge gewöhnlich zwischen 2 und 10 h. Die Topfzeit wird durch das Aussehen des aufgesprühten Films bestimmt.

**[0049]** Die Beschichtungszusammensetzungen können weiterhin andere Bestandteile, Additive oder Hilfsmittel wie andere Polymere oder Polymerdispersionen, Pigmente, Farbstoffe, Emulgatoren (Tenside), Pigment-Dispergierhilfsmittel, Benetzungsmittel, Verlaufmittel, Antikratermittel, Schaumverhinderungsmittel, Antiablaufmittel, Wärmestabilisatoren, UV-Absorptionsmittel, Antioxidantien und Füllstoffe umfassen.

**[0050]** Geeignete Typen von anderen Polymerdispersionen umfassen Acrylpolymer-Emulsionen und wässrige Polyurethandispersionen.

**[0051]** Auch reaktive Verdünnungsmittel wie wasserlösliche ein- oder (vorzugsweise) mehrwertige Alkohole können in das Bindemittel oder die Beschichtungszusammensetzung der Erfindung eingeschlossen sein. Beispiele für einwertige Alkohole umfassen Hexylglycol, Butoxyethanol, 1-Methoxypropanol-2, 1-Ethoxypropanol-2, 1-Propoxypropanol-2, 1-Butoxypropanol-2, 2-Methoxybutanol, 1-Isobutoxypropanol-2, Dipropylenglycolmonomethylether, Diacetonalkohol, Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, 2-Butanol, Pentanol, Hexanol, Benzylalkohol, Guerbet-Alkohol und Mischungen davon. Beispiele für mehrwertige Alkohole umfassen Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, isomere Butandiole, die Polyethylenoxidglycole oder Polypropylenoxidglycole, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Glycerin und Mischungen davon.

**[0052]** Die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung besteht im Wesentlichen aus Wasser, weil es sich um eine wässrige Zusammensetzung handelt. Etwa 20 Gew.-% des Flüssigkeitsgehaltes der Zusammensetzung können aber ein organisches Lösungsmittel sein. Als geeignete organische Lösungsmittel können Dimethyldipropylenglycol, der Methylether von Diacetonalkohol, Ethylacetat, Butylacetat, Ethylglycolacetat, Butylglycolacetat, 1-Methoxy-2-propylacetat, Butylpropionat, Ethoxyethylpropionat, Toluol, Xylol, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Methylamylketon, Ethylamylketon, Dioxolan, N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylcarbonat, Propylencarbonat, Butyrolacton, Caprolacton und Mischungen davon erwähnt werden. Der Gehalt an flüchtigen organischen Stoffen (VOC) der Zusammensetzung kann von 0 bis 400 g/l, vorzugsweise von 0 bis 250 g/l reichen.

**[0053]** Die Beschichtungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann auf ein beliebiges Substrat aufgetragen werden. Beim Substrat kann es sich beispielsweise um Metall, Kunststoff, Holz, Glas, ein keramisches Material oder eine andere Beschichtungsschicht handeln. Die andere Beschichtungsschicht kann aus der Beschichtungszusammensetzung der Erfindung bestehen, oder sie kann eine verschiedene Beschichtungsschicht sein. Die Beschichtungszusammensetzungen der Erfindung weisen als Klarlacke, Grundlacke, pigmentierte Decklacke, Grundierungen und Füllstoffe einen besonderen Nutzen auf. Die Beschichtungszusammensetzungen können mit herkömmlichen Vorrichtungen wie einer Spritzpistole, einem Pinsel oder einer Rolle aufgetragen werden, wobei das Spritzen bevorzugt ist. Die Härtungstemperaturen liegen vorzugsweise zwischen 0 °C und 80 °C und noch mehr bevorzugt zwischen 10 °C und 60 °C. Die Zusammensetzungen sind zur Herstellung von beschichteten Metallsubstraten wie in der Reparaturindustrie, insbesondere in der Karosieriewerkstatt, zur Reparatur von Kraftfahrzeugen und Transportfahrzeugen und zur Oberflächenbehandlung von großen Transportfahrzeugen wie Zügen, LKW, Bussen und Flugzeugen besonders geeignet.

**[0054]** Bevorzugt ist die Verwendung der Beschichtungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung als Klarlack. Klarlacke müssen hochtransparent sein und müssen gut an der Grundlackschicht haften. Weiterhin darf der Klarlack den ästhetischen Aspekt des Grundlacks nicht durch ein Durchschlagen, d.h. eine Verfärbung des Grundlacks aufgrund seiner Solvataion durch die Klarlack-Zusammensetzung, oder durch ein Vergilben des Klarlacks bei einer Verwendung im Außenbereich ändern. Ein Klarlack auf der Grundlage der Beschichtungszusammensetzung der vorliegenden Erfindung hat diese Nachteile nicht.

**[0055]** In demjenigen Fall, in dem die Beschichtungszusammensetzung ein Klarlack ist, kann der Grundlack



ein herkömmlicher, im Fachgebiet der Beschichtungen bekannter Grundlack sein. Beispiele sind mit Lösungsmittel verdünnbare Grundlacke, z.B. Autobase<sup>®</sup> von Akzo Nobel Coatings, auf der Grundlage von Celluloseacetobutyrat und Acrylharzen und wasserverdünnbare Grundlacke, z.B. Autowave<sup>®</sup> von Akzo Nobel Coatings, auf der Grundlage einer Acrylharz-Dispersion. Weiterhin kann der Grundlack Pigmente (Farbpigmente, Metalle und/oder Perlen), Wachs, Lösungsmittel, fließverbessernde Zusätze, Neutralisierungsmittel und Entschäumungsmittel umfassen. Auch Grundlacke mit einem hohen Gehalt an Feststoffen können verwendet werden. Diese basieren beispielsweise auf Polyolen, Iminen und Isocyanaten. Die Klarlack-Zusammensetzung wird auf die Oberfläche eines Grundlacks aufgetragen und dann getrocknet. Für den Grundlack kann ein intermediärer Härtungsschritt eingeführt werden.

**[0056]** Die Erfindung wird unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele veranschaulicht. Diese Beispiele sind selbstverständlich nur zum besseren Verständnis der Erfindung vorgelegt; sie dürfen nicht dahingehend aufgefasst werden, dass sie auf irgendeine Weise ihren Rahmen einschränken.

#### Beispiele

**[0057]** In den folgenden Beispielen ist die Herstellung einer Anzahl von erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren Polyester-Polyacrylat-Dispersionen und – Bindemittel-Zusammensetzungen offenbart. Die gemessenen Eigenschaften dieser Dispersionen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die in dieser Tabelle aufgeführten jeweiligen mittleren Teilchengrößen der Dispersionen wurden mittels der dynamischen Lichtbrechung bestimmt, wobei die Dispersionen bis zu einem Feststoffgehalt von etwa 0,1 Gew.-% verdünnt wurden. Die Viskosität wurde mit einem Brookfield-Viskosimeter (LV-3, 60 U./min) bestimmt. Der Feststoffgehalt wurde gemäß dem ASTM-Verfahren Nr. 1644-59 unter Erwärmung auf 140 °C in einem Zeitraum von 30 min bestimmt. Die Mn wurde mittels GPC mit Polystyrol als Standard gemessen.

#### Herstellung von teilweise ungesättigten Polyestern

##### Polyester A

**[0058]** Ein 6-l-Kolben mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Rückflusskühler und einem Stickstoffeinlass wurde mit einer Mischung befüllt, die aus Folgendem bestand:

1414 g Sebacinsäure  
 581 g Isophthalsäure  
 91 g Itaconsäure  
 1008 g 1,4-Cyclohexandimethylol  
 688 g Neopentylglycol  
 469 g Trimethylolpropan  
 4,2 g o-Phosphorsäure (85 % in Wasser)

**[0059]** Nach der Entlüftung wurde der Kolben unter eine Stickstoffatmosphäre gesetzt. Der Inhalt des Kolbens wurde auf 150 °C erwärmt, wonach die Temperatur in einem Zeitraum von 6 h allmählich auf 220 °C erhöht wurde. Die Temperatur von 220 °C wurde im Kolben beibehalten, bis die Säurezahl (COOH-Zahl) des erhaltenen Polyesters weniger als 10 mg KOH/g betrug. Nach der Isolierung von 440 ml Destillationswasser betrug die Säurezahl des erhaltenen Polyesterharzes 6 mg KOH/g. Die praktische OH-Zahl betrug 216 mg KOH/g, die Mn = 1175.

##### Polyester B

**[0060]** Ein 2-l-Kolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Rückflusskühler, einem Stickstoffeinlass und einem Tropftrichter ausgestattet war, wurde mit 1200 g Polyester A befüllt.

**[0061]** Der Tropftrichter wurde wie folgt befüllt:  
 40 g Cardura<sup>®</sup> E-10 (= Glycidylester von Versatic Acid von Shell).

**[0062]** Der Inhalt des Kolbens wurde auf 180 °C erwärmt, wobei der Inhalt des Tropftrichters bei dieser Temperatur in 30 min zum Kolbeninhalt gegeben wurde, wonach die Temperatur der Reaktionsmischung 3 h lang auf 180 °C gehalten wurde.

**[0063]** Die Säurezahl des erhaltenen Polyesterharzes betrug 1,6 mg KOH/g, die OH-Zahl betrug 210, die Mn = 1215.

## Polyester C

**[0064]** Auf eine Weise, die zu der für Polyester A offenbarten analog war, wurde ein Polyesterharz mit der Maßgabe hergestellt, dass der Kolben diesmal wie folgt befüllt wurde:

664 g Isophthalsäure

707 g Sebacinsäure

65 g Itaconsäure

1640 g Trimethylolpropan

1264 g Isononansäure

4,3 g o-Phosphorsäure (85 % in Wasser)

**[0065]** Die COOH-Zahl des erhaltenen Polyesterharzes betrug 6,7 mg KOH/g, die praktische OH-Zahl betrug 173, die Mn = 1990.

## Polyester D

**[0066]** Ein 2-l-Kolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Rückflusskühler, einem Stickstoffeinlass und einem Tropftrichter ausgestattet war, wurde mit 1200 g Polyester C befüllt.

**[0067]** Der Tropftrichter wurde wie folgt befüllt:

40 g Cardura<sup>®</sup> E-10 (= Glycidylester von Versatic Acid von Shell).

**[0068]** Der Inhalt des Kolbens wurde auf 180 °C erwärmt, wobei der Inhalt des Tropftrichters bei dieser Temperatur in 30 min zum Inhalt des Kolbens gegeben wurde, wonach die Temperatur der Reaktionsmischung 3 h lang auf 180 °C gehalten wurde.

**[0069]** Die Säurezahl des erhaltenen Polyesterharzes betrug 1,0 mg KOH/g, die OH-Zahl betrug 169, die Mn = 2050.

## Polyester E

**[0070]** Ein 2-l-Kolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Rückflusskühler, einem Stickstoffeinlass und einem Tropftrichter ausgestattet war, wurde mit einer Mischung befüllt, die aus Folgendem bestand:

378,75 g Sebacinsäure

16,25 g Itaconsäure

55,0 g o-Xylol und

0,5 g Cr(III)-2-ethylhexanoat.

**[0071]** Der Tropftrichter wurde wie folgt befüllt:

475 g einer 80 %igen Lösung von Epikote<sup>®</sup> 828 (Bisepoxid von Shell) in o-Xylol.

**[0072]** Nach der Entlüftung wurde der Kolben unter eine Stickstoffatmosphäre gesetzt, und der Inhalt des Kolbens wurde auf 135 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde der Inhalt des Tropftrichters in einem Zeitraum von 2 h zum Kolbeninhalt gegeben. Die Temperatur dieser Reaktionsmischung wurde dann weitere 2 h lang auf 135 °C gehalten.

**[0073]** Anschließend wurden die folgenden Komponenten zur Reaktionsmischung gegeben:

268 g Trimethylolpropan und

0,2 g Fascat 4100 (Katalysator auf der Grundlage von Sn),

und die Temperatur der Reaktionsmischung wurde in einem Zeitraum von 5 h allmählich auf 200 °C erhöht und 1 h lang bei 200 °C gehalten.

**[0074]** Während dieses Zeitraums wurden 36 ml Wasser aufgefangen. Die Reaktionsmischung wurde auf 180 °C abgekühlt, und das bei dieser Temperatur in der Reaktionsmischung verbleibende o-Xylol wurde unter vermindertem Druck abdestilliert.

**[0075]** Es wurde ein Polyesterharz mit einer Säurezahl <1 mg KOH/g, einer OH-Zahl von 333 mg KOH/g und einer Mn = 1990 erhalten.

## Polyester F

**[0076]** Auf eine Weise, die zu der für Polyester A offenbarten analog war, wurde ein Polyesterharz mit der Maßgabe hergestellt, dass der Kolben diesmal wie folgt befüllt wurde:

581 g Isophthalsäure

1414 g Sebacinsäure

91 g Itaconsäure

1313 g Trimethylolpropan

1008 g 1,4-Cyclohexandimethanol

4,2 g o-Phosphorsäure (85 % in Wasser)

**[0077]** Nach der Isolierung von 402 g Destillat wurde ein Polyester mit einer Säurezahl von 6,6 mg KOH/g erhalten.

**[0078]** Ein Tropftrichter wurde mit 100 g Cardura<sup>®</sup> E-10 (= Glycidylester von Versatic Acid von Shell) befüllt.

**[0079]** Der Inhalt des Kolbens wurde auf 180 °C erwärmt, wobei der Inhalt des Tropftrichters bei dieser Temperatur in 30 min zum Inhalt des Kolbens gegeben wurde, wonach die Temperatur der Reaktionsmischung 3 h lang auf 180 °C gehalten wurde.

**[0080]** Die COOH-Zahl des erhaltenen Polyesterharzes betrug 4,1 mg KOH/g, die praktische OH-Zahl betrug 294 und die Mn = 1206.

## Polyester G

**[0081]** Auf eine Weise, die zu der für Polyester A offenbarten analog war, wurde ein Polyesterharz mit der Maßgabe hergestellt, dass der Kolben diesmal wie folgt befüllt wurde:

313,7 g Isophthalsäure

707 g Sebacinsäure

27,3 g Itaconsäure

344 g Neopentylglycol

234,5 g Trimethylolpropan

504 g 1,4-Cyclohexandimethanol

2,1 g o-Phosphorsäure (85 % in Wasser)

**[0082]** Nach der Isolierung von 231,4 g Destillat wurde ein Polyester mit einer Säurezahl von 6,8 mg KOH/g erhalten.

**[0083]** Ein Tropftrichter wurde mit 50 g Cardura<sup>®</sup> E-10 (= Glycidylester von Versatic Acid von Shell) befüllt.

**[0084]** Der Inhalt des Kolbens wurde auf 180 °C erwärmt, wobei der Inhalt des Tropftrichters bei dieser Temperatur in 30 min zum Inhalt des Kolbens gegeben wurde, wonach die Temperatur der Reaktionsmischung 3 h lang auf 180 °C gehalten wurde.

**[0085]** Die COOH-Zahl des erhaltenen Polyesterharzes betrug 3,3 mg KOH/g, die praktische OH-Zahl betrug 216 und die Mn = 1287.

## Polyester H

**[0086]** Auf eine Weise, die zu der für Polyester A offenbarten analog war, wurde ein Polyesterharz mit der Maßgabe hergestellt, dass der Kolben diesmal wie folgt befüllt wurde:

627,5 g Isophthalsäure

1414 g Sebacinsäure

54,6 g Itaconsäure

1313,2 g Trimethylolpropan

1008 g 1,4-Cyclohexandimethanol

4,4 g o-Phosphorsäure (85 % in Wasser)

**[0087]** Nach der Isolierung von 408 g Destillat wurde ein Polyester mit einer Säurezahl von 6,0 mg KOH/g erhalten.

**[0088]** Ein Tropftrichter wurde mit 100 g Cardura® E-10 (= Glycidylester von Versatic Acid von Shell) befüllt.

**[0089]** Der Inhalt des Kolbens wurde auf 180 °C erwärmt, wobei der Inhalt des Tropftrichters bei dieser Temperatur in 30 min zum Inhalt des Kolbens gegeben wurde, wonach die Temperatur der Reaktionsmischung 3 h lang auf 180 °C gehalten wurde.

**[0090]** Die COOH-Zahl des erhaltenen Polyesterharzes betrug 3,8 mg KOH/g, die praktische OH-Zahl betrug 293 und die Mn = 1189.

#### Zusammensetzungen von ungesättigten Monomeren

##### Zusammensetzung I

**[0091]** Ein Tropftrichter wurde mit der folgenden homogenen Mischung befüllt:

Monomer	Mol
Styrol	0,30
2-Ethylacrylat	0,27
2-Hydroxyethylmethacrylat	0,25
Acrylsäure	0,12
2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure	0,06
N,N-Dimethylethanolamin	0,06
Ditert.-butylperoxid	2,5 g

**[0092]** Die berechneten COOH-, SO<sub>3</sub>H- und OH-Zahlen des resultierenden Polyacrylats sind:

COOH-Zahl:	49,0 mg KOH/g
SO <sub>3</sub> H-Zahl:	24,5 mg KOH/g

OH-Zahl: 102 mg KOH/g.

##### Zusammensetzung II

**[0093]** Ein Tropftrichter wurde mit der folgenden homogenen Mischung befüllt:

Monomer	Mol
Styrol	0,30
2-Ethylacrylat	0,30
2-Hydroxyethylmethacrylat	0,25
Acrylsäure	0,10
2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure	0,05
N,N-Dimethylethanolamin	0,05
Ditert.-butylperoxid	2,5 g

**[0094]** Die berechneten COOH-, SO<sub>3</sub>H- und OH-Zahlen des resultierenden Polyacrylats sind:

COOH-Zahl:	40,3 mg KOH/g
SO <sub>3</sub> H-Zahl:	20,1 mg KOH/g
OH-Zahl:	101 mg KOH/g.

##### Zusammensetzung III

**[0095]** Ein Tropftrichter wurde mit der folgenden homogenen Mischung befüllt:

Monomer	Mol
Styrol	0,335
2-Ethylhexylacrylat	0,30
2-Hydroxyethylmethacrylat	0,25
Acrylsäure	0,08
2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure	0,035
N,N-Dimethylethanolamin	0,035
Ditert.-butylperoxid	2,5 g

**[0096]** Die berechneten COOH-, SO<sub>3</sub>H- und OH-Zahlen des resultierenden Polyacrylats sind:

COOH-Zahl:	32,5 mg KOH/g
SO <sub>3</sub> H-Zahl:	14,2 mg KOH/g
OH-Zahl:	101 mg KOH/g.

#### Zusammensetzung IV

**[0097]** Ein Tropftrichter wurde mit der folgenden homogenen Mischung befüllt:

Monomer	Mol
Styrol	0,341
2-Ethylhexylacrylat	0,30
2-Hydroxyethylmethacrylat	0,25
Acrylsäure	0,08
2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure	0,029
N,N-Dimethylethanolamin	0,029
Ditert.-butylperoxid	2,5 g

**[0098]** Die berechneten COOH-, SO<sub>3</sub>H- und OH-Zahlen des resultierenden Polyacrylats sind:

COOH-Zahl:	32,6 mg KOH/g
SO <sub>3</sub> H-Zahl:	11,8 mg KOH/g
OH-Zahl:	102 mg KOH/g.

#### Zusammensetzung V

**[0099]** Ein Tropftrichter wurde mit der folgenden homogenen Mischung befüllt:

Monomer	Mol
Styrol	0,315
2-Ethylhexylacrylat	0,30
2-Hydroxyethylmethacrylat	0,25
Acrylsäure	0,09
2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure	0,045
N,N-Dimethylethanolamin	0,045
Ditert.-butylperoxid	2,5 g

**[0100]** Die berechneten COOH-, SO<sub>3</sub>H- und OH-Zahlen des resultierenden Polyacrylats sind:

COOH-Zahl:	36,3 mg KOH/g
SO <sub>3</sub> H-Zahl:	18,2 mg KOH/g
OH-Zahl:	101 mg KOH/g.

#### Zusammensetzung VI

**[0101]** Ein Tropftrichter wurde mit der folgenden homogenen Mischung befüllt:

Monomer	Mol
Styrol	0,35
2-Ethylhexylacrylat	0,30
2-Hydroxyethylmethacrylat	0,25
Acrylsäure	0,07
2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure	0,03
N,N-Dimethylethanolamin	0,03
Ditert.-butylperoxid	2,5 g

**[0102]** Die berechneten COOH-, SO<sub>3</sub>H- und OH-Zahlen des resultierenden Polyacrylats sind:

COOH-Zahl:	28,4 mg KOH/g
SO <sub>3</sub> H-Zahl:	12,2 mg KOH/g
OH-Zahl:	101 mg KOH/g.

#### Herstellung einer Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion

##### Beispiel 1

**[0103]** Ein 2-l-Kolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Rückflusskühler und einem Tropftrichter ausgestattet war, wurde wie folgt befüllt:

300 g Polyester A und  
20 g 1-Methoxypropanol-2.

**[0104]** Der Tropftrichter wurde befüllt mit  
103,9 g Monomer-Zusammensetzung I.

**[0105]** Nach der Entlüftung wurden der Kolben und der Tropftrichter unter eine Stickstoffatmosphäre gesetzt. Der Kolbeninhalt wurde auf 140 °C erwärmt, wonach, wobei eine Temperatur von 140 °C im Kolben beibehalten wurde, der Inhalt des Tropftrichters in 1 h tropfenweise zugegeben wurde. Als Nächstes wurde die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur weitere 3 h lang gehalten, wonach der Inhalt des Kolbens auf 100 °C abgekühlt wurde, und eine homogene Mischung aus  
4,3 g N,N-Dimethylethanolamin und  
480 g demineralisiertem Wasser  
wurde in einem Zeitraum von 3 h zugegeben, wobei die Temperatur allmählich von 100 °C auf 30 °C vermindert wurde.

**[0106]** Die Eigenschaften der so erhaltenen wasserverdünnbaren Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion sind in Tabelle 1 aufgeführt.

##### Beispiel 2

**[0107]** Auf eine Weise, die zu der in Beispiel 1 offenbarten analog war, wurde eine Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion mit der Maßgabe hergestellt, dass der Kolben dieses Mal wie folgt befüllt wurde:

300 g	Polyester A,
14 g	des Produkts der Reaktion von 1 mol Alkoxypolyoxyethylen/oxypolypropylenamin, Jeffamine® M-1000 (PO/MO = 3/19, Mn = 1176), und 1 mol Dimethyl-m-isopropenylbenzylisocyanat (m-TMI) und
20 g	1-Methoxypropanol-2,

und der Tropftrichter wurde mit 89,4 g Monomerzusammensetzung I befüllt. Nach Abschluss der Reaktion wurden 3,7 g N,N-Dimethylethanolamin und 462 g entmineralisiertes Wasser zum Kolbeninhalt gegeben.

**[0108]** Die Eigenschaften der erhaltenen wasserverdünnbaren Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion sind in Tabelle 1 aufgeführt.

##### Beispiel 3

**[0109]** Auf eine Weise, die zu der in Beispiel 1 offenbarten analog war, wurde eine Polyester-Polyacrylat-Hy-

briddispersion mit der Maßgabe hergestellt, dass der Kolben dieses Mal wie folgt befüllt wurde:

310 g	Polyester A,
14 g	des Produkts der Reaktion von 1 mol Alkoxypolyoxyethylen/oxypropylenamin (Jeffamine® M-1000) und 1 mol Dimethyl-m-isopropenylbenzylisocyanat (m-TMI) und
20 g	1-Methoxypropanol-2,

und der Tropftrichter wurde mit 79,0 g Monomierzusammensetzung I befüllt.

**[0110]** Nach Abschluss der Reaktion wurden 3,3 g N,N-Dimethylethanolamin und 462 g entmineralisiertes Wasser zum Kolbeninhalt gegeben.

**[0111]** Die Eigenschaften der erhaltenen wasserverdünnbaren Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion sind in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Beispiel 4

**[0112]** Auf eine Weise, die zu der in Beispiel 1 offenbarten analog war, wurde eine Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion mit der Maßgabe hergestellt, dass der Kolben dieses Mal wie folgt befüllt wurde:

320 g	Polyester A,
14 g	des Produkts der Reaktion von 1 mol Alkoxypolyoxyethylen/oxypropylenamin (Jeffamine® M-1000) und 1 mol Dimethyl-m-isopropenylbenzylisocyanat (m-TMI) und
20 g	1-Methoxypropanol-2,

und der Tropftrichter wurde mit 68,6 g Monomierzusammensetzung I befüllt.

**[0113]** Nach Abschluss der Reaktion wurden 2,8 g N,N-Dimethylethanolamin und 426 g entmineralisiertes Wasser zum Kolbeninhalt gegeben.

**[0114]** Die Eigenschaften der erhaltenen wasserverdünnbaren Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion sind in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Beispiel 5

**[0115]** Auf eine Weise, die zu der in Beispiel 1 offenbarten analog war, wurde eine Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion mit der Maßgabe hergestellt, dass der Kolben dieses Mal wie folgt befüllt wurde:

330 g	Polyester A,
14 g	des Produkts der Reaktion von 1 mol Alkoxypolyoxyethylen/oxypropylenamin (Jeffamine® M-1000) und 1 mol Dimethyl-m-isopropenylbenzylisocyanat (m-TMI) und
20 g	1-Methoxypropanol-2,

und der Tropftrichter wurde mit 58,2 g Monomierzusammensetzung I befüllt.

**[0116]** Nach Abschluss der Reaktion wurden 2,4 g N,N-Dimethylethanolamin und 408 g entmineralisiertes Wasser zum Kolbeninhalt gegeben.

**[0117]** Die Eigenschaften der erhaltenen wasserverdünnbaren Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion sind in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Beispiel 6

**[0118]** Auf eine Weise, die zu der in Beispiel 2 offenbarten analog war, wurde eine Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion mit der Maßgabe hergestellt, dass dieses Mal Polyester A durch Polyester B ersetzt wurde.

**[0119]** Die Eigenschaften der erhaltenen wasserverdünnbaren Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion sind in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Beispiel 7

**[0120]** Auf eine Weise, die zu der in Beispiel 1 offenbarten analog war, wurde eine Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion mit der Maßgabe hergestellt, dass der Kolben dieses Mal wie folgt befüllt wurde:

280 g Polyester B,  
14 g des Produkts der Reaktion von 1 mol Alkoxypolyoxyethylen/oxypropy-  
lenamin (Jeffamine® M-1000) und 1 mol Dimethyl-m- isopropenylbenzy-  
lisocyanat (m-TMI) und  
20 g 1-Methoxypropanol-2,

und der Tropftrichter wurde mit 109,4 g Monomerzusammensetzung II befüllt.

**[0121]** Nach Abschluss der Reaktion wurden 3,4 g N,N-Dimethylethanolamin und 482 g entmineralisiertes Wasser zum Kolbeninhalt gegeben.

**[0122]** Die Eigenschaften der erhaltenen wasserverdünnbaren Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion sind in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Beispiel 8

**[0123]** Auf eine Weise, die zu der in Beispiel 6 offenbarten analog war, wurde eine Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion mit der Maßgabe hergestellt, dass dieses Mal Polyester B durch Polyester C ersetzt wurde.

**[0124]** Die Eigenschaften der erhaltenen wasserverdünnbaren Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion sind in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Beispiel 9

**[0125]** Auf eine Weise, die zu der in Beispiel 7 offenbarten analog war, wurde eine Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion mit der Maßgabe hergestellt, dass dieses Mal Polyester B durch Polyester C ersetzt wurde.

**[0126]** Die Eigenschaften der erhaltenen wasserverdünnbaren Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion sind in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Beispiel 10

**[0127]** Auf eine Weise, die zu der in Beispiel 1 offenbarten analog war, wurde eine Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion mit der Maßgabe hergestellt, dass der Kolben dieses Mal wie folgt befüllt wurde:

260 g, Polyester B  
14 g des Produkts der Reaktion von 1 mol Alkoxypolyoxyethylen/oxypropy-  
lenamin (Jeffamine® M-1000) und 1 mol Dimethyl-m- isopropenylbenzy-  
lisocyanat (m-TMI) und  
20 g 1-Methoxypropanol-2,

und der Tropftrichter wurde mit 128,9 g Monomerzusammensetzung III befüllt. Nach Abschluss der Reaktion wurden 3,6 g N,N-Dimethylethanolamin und 564 g entmineralisiertes Wasser zum Kolbeninhalt gegeben.

**[0128]** Die Eigenschaften der erhaltenen wasserverdünnbaren Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion sind in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Beispiel 11

**[0129]** Auf eine Weise, die zu der in Beispiel 10 offenbarten analog war, wurde eine Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion mit der Maßgabe hergestellt, dass dieses Mal die Monomerzusammensetzung III durch die Monomerzusammensetzung IV ersetzt wurde.

**[0130]** Die Eigenschaften der erhaltenen wasserverdünnbaren Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion sind in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Beispiel 12

**[0131]** Auf eine Weise, die zu der in Beispiel 1 offenbarten analog war, wurde eine Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion mit der Maßgabe hergestellt, dass der Kolben dieses Mal wie folgt befüllt wurde:



260 g	Polyester D, des Produkts der Reaktion von 1 mol Alkoxypolyoxyethylen/oxypolypropylenamin (Jeffamine® M-1000) und 1 mol Dimethyl-m-isopropenylbenzylisocyanat (m-TMI) und
14 g	
30 g	1-Methoxypropanol-2,

und der Tropftrichter wurde mit 130 g Monomerzusammensetzung II befüllt.

**[0132]** Nach Abschluss der Reaktion wurden 3,6 g N,N-Dimethylethanolamin und 615 g entmineralisiertes Wasser zum Kolbeninhalt gegeben.

**[0133]** Die Eigenschaften der erhaltenen wasserverdünnbaren Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion sind in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Beispiel 13

**[0134]** Auf eine Weise, die zu der in Beispiel 12 offenbarten analog war, wurde eine Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion mit der Maßgabe hergestellt, dass dieses Mal die Monomerzusammensetzung II durch die Monomerzusammensetzung V ersetzt wurde.

**[0135]** Die Eigenschaften der erhaltenen wasserverdünnbaren Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion sind in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Beispiel 14

**[0136]** Auf eine Weise, die zu der in Beispiel 1 offenbarten analog war, wurde eine Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion mit der Maßgabe hergestellt, dass der Kolben dieses Mal wie folgt befüllt wurde:

320 g	Polyester E, des Produkts der Reaktion von 1 mol Alkoxypolyoxyethylen/oxypolypropylenamin (Jeffamine® M-1000) und 1 mol Dimethyl-m-isopropenylbenzylisocyanat (m-TMI) und
14 g	
40 g	1-Methoxypropanol-2 und
40 g	2-Butoxyethanol-1

und der Tropftrichter wurde mit 68,1 g Monomerzusammensetzung II befüllt.

**[0137]** Nach Abschluss der Reaktion wurden 2,1 g N,N-Dimethylethanolamin und 446 g entmineralisiertes Wasser zum Kolbeninhalt gegeben.

**[0138]** Die Eigenschaften der erhaltenen wasserverdünnbaren Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion sind in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Beispiel 15

**[0139]** Auf eine Weise, die zu der in Beispiel 1 offenbarten analog war, wurde eine Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion mit der Maßgabe hergestellt, dass der Kolben dieses Mal wie folgt befüllt wurde:

322 g	Polyester E, des Produkts der Reaktion von 1 mol Alkoxypolyoxyethylen/oxypolypropylenamin (Jeffamine® M-1000) und 1 mol Dimethyl-m-isopropenylbenzylisocyanat (m-TMI) und
14 g	
30 g	1-Methoxypropanol-2 und
30 g	2-Butoxyethanol-1

und der Tropftrichter wurde mit 55,7 g Monomerzusammensetzung II befüllt.

**[0140]** Nach Abschluss der Reaktion wurden 1,75 g N,N-Dimethylethanolamin und 425 g entmineralisiertes Wasser zum Kolbeninhalt gegeben.

**[0141]** Die Eigenschaften der erhaltenen wasserverdünnbaren Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion sind in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Beispiel 16

**[0142]** Auf eine Weise, die zu der in Beispiel 1 offenbarten analog war, wurde eine Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion mit der Maßgabe hergestellt, dass der Kolben dieses Mal wie folgt befüllt wurde:

700 g	Polyester F,
35 g	des Produkts der Reaktion von 1 mol Alkoxypolyoxyethylen/oxypropylenamin (Jeffamine® M-1000) und 1 mol Dimethyl-m-isopropenyl benzylisocyanat (m-TMI) und
50 g	1-Methoxypropanol-2

und der Tropftrichter wurde mit 273,5 g Monomierzusammensetzung II befüllt.

**[0143]** Nach Abschluss der Reaktion wurden 9,3 g N,N-Dimethylethanolamin und 1205 g entmineralisiertes Wasser zum Kolbeninhalt gegeben.

**[0144]** Die Eigenschaften der erhaltenen wasserverdünnbaren Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion sind in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Beispiel 17

**[0145]** Ein 3-l-Kolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Rückflusskühler und einem Tropftrichter ausgestattet war, wurde wie folgt befüllt:

647,3 g	Polyester G.
---------	--------------

**[0146]** Der Tropftrichter wurde mit

52,7 g	Isophorondiisocyanat befüllt.
--------	-------------------------------

**[0147]** Nach der Entlüftung wurden der Kolben und der Tropftrichter unter eine Stickstoffatmosphäre gesetzt. Der Inhalt des Kolbens wurde auf 75 °C erwärmt, wonach der Inhalt des Tropftrichters in 30 min tropfenweise zugegeben wurde.

**[0148]** Fünf Tropfen Dibutylzinn-diacetat wurden zugegeben, und die Reaktionsmischung wurde auf 110 °C erwärmt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Als Nächstes wurde der Inhalt des Kolbens auf 75 °C abgekühlt, und eine homogene Mischung aus

35 g	des Produkts der Reaktion von 1 mol Alkoxypolyoxyethylen/oxypropylenamin (Jeffamine® M-1000) und 1 mol Dimethyl-m-isopropenylbenzylisocyanat (m-TMI) und
80 g	1-Methoxypropanol-2

wurden zugegeben.

**[0149]** Der Tropftrichter wurde dieses Mal mit 273,5 g der Monomierzusammensetzung II befüllt.

**[0150]** Nach der Entlüftung wurden der Kolben und der Tropftrichter unter eine Stickstoffatmosphäre gesetzt. Der Inhalt des Kolbens wurde auf 140 °C erwärmt, wonach eine Temperatur von 140 °C im Kolben aufrecht erhalten wurde, und der Inhalt des Tropftrichters wurde in 1 h tropfenweise zugegeben. Als Nächstes wurde die Reaktionsmischung weitere 3 h lang auf dieser Temperatur gehalten, wonach der Kolbeninhalt auf 100 °C abgekühlt wurde, und eine homogene Mischung aus

9,3 g N,N-Dimethylethanolamin und  
1124 g demineralisiertem Wasser

wurde in einem Zeitraum von 6 h zugegeben, wobei die Temperatur langsam von 100 °C auf 30 °C erniedrigt wurde.

**[0151]** Die Eigenschaften der erhaltenen wasserverdünnbaren Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 18

**[0152]** Auf eine Weise, die zu der in Beispiel 17 offenbarten analog war, wurde eine Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion mit der Maßgabe hergestellt, dass Polyester G durch Polyester H ersetzt wurde.

**[0153]** Die Eigenschaften der erhaltenen wasserverdünnbaren Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 19

**[0154]** Auf eine Weise, die zu der in Beispiel 1 offenbarten analog war, wurde eine Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion mit der Maßgabe hergestellt, dass dieses Mal ein 3-l-Kolben verwendet wurde, der wie folgt befüllt wurde:

600 g	Polyester H,
35 g	des Produkts der Reaktion von 1 mol Alkoxypolyoxyethylen/oxypropylenamin (Jeffamine® M-1000) und 1 mol Dimethyl-m-isopropenylbenzylisocyanat (m-TMI) und
50 g	1-Methoxypropanol-2

und der Tropftrichter wurde mit 373 g der Monomierzusammensetzung VI befüllt.

**[0155]** Nach Abschluss der Reaktion wurden 9,3 g N,N-Dimethylethanolamin und 1431 g entmineralisiertes Wasser zum Kolbeninhalt gegeben.

**[0156]** Die Eigenschaften der erhaltenen wasserverdünnbaren Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersion sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

PE/PA-Dispersion von Beispiel	Polyester/Polyacrylat-Harz			Dispersion				
	OH-Zahl mg KOH/g	COOH-Zahl mg KOH/g	SO <sub>3</sub> Na-Zahl mg KOH/g	Gew.-% nichtionisch	pH-Wert	Teilchengröße (nm)	Viskosität (Pa·s)	Gew.-% Feststoffe
1	187	16,7	6,1	-	7,2	95	0,55	44,0
2	184	15,0	5,2	3,0	7,3	72	0,67	45,0
3	187	13,9	4,6	3,0	7,5	75	0,60	45,0
4	189	12,9	4,0	3,0	7,4	88	0,49	47,0
5	192	11,8	3,4	3,0	7,5	101	0,68	48,0
6	184	11,8	5,2	3,0	7,8	118	0,54	45,0
7	178	11,8	5,3	3,0	7,8	67	1,94	44,0
8	152	15,5	5,3	3,0	7,5	162	0,64	39,5
9	148	15,4	5,3	3,0	7,4	119	0,86	40,0
10	172	11,2	4,5	3,0	8,2	57	1,36	40,0
11	172	11,3	3,7	3,0	8,2	115	0,69	40,0
12	144	13,3	6,3	3,0	7,8	71	1,64	38,0
13	144	12,0	5,7	3,0	8,0	77	1,52	38,0
14	283	6,6	3,3	3,0	7,9	82	1,60	43,0
15	290	5,4	2,7	3,0	8,0	135	0,98	45,0
16	233	13,6	5,3	3,0	7,4	85	1,50	44,0

PE/PA-Dispersion von Beispiel	Polyester/Polyacrylat-Harz				Dispersion			
	OH-Zahl mg KOH/g	COOH-Zahl mg KOH/g	SO <sub>3</sub> Na-Zahl mg KOH/g	Gew.-% nichtionisch	pH-Wert	Teilchengröße (nm)	Viskosität (Pa·s)	Gew.-% Feststoffe
17	140	13,0	5,3	3,0	7,7	88	1,21	45,0
18	191	13,4	5,3	3,0	7,8	79	1,13	45,0
19	212	12,6	4,4	3,0	7,8	73	0,46	41,0

**[0157]** Herstellung der Beschichtungszusammensetzungen der Beispiele 20 bis 60 Die wässrigen Polyester-Polyacrylat-Hybriddispersionen (Komponente A) wurden mit polyfunktionellen Isocyanat-Vernetzern (Komponente B) in einem Verhältnis NCO:OH von 1,5:1 oder NCO:OH = 1:1 vermischt. Die Hybriddispersionen wur-

den mit Butylglycol (10 Gew.-%, bezogen auf die Feststoffe) verdünnt. Die Isocyanatkomponenten wurden mit Methoxyisopropylacetat (80 Gew.-%, bezogen auf die Feststoffe) verdünnt.

**[0158]** Als Isocyanat-Vernetzungsmittel wurden zwei Polyisocyanate verwendet, die von Bayer kommerziell erhältlich sind:

- a) Desmodur LS 2025 (= Desmodur N3600), ein hydrophobes Isocyanurat auf der Grundlage von 1,6-Hexamethylendiisocyanat) und
- b) Bayhydur LS 2032 (= Bayhydur N3100), ein hydrophiles Isocyanurat auf der Grundlage von 1,6-Hexamethylendiisocyanat, modifiziert mit etwa 12 Gew.-% Methoxypolyethylenoxidglycol).

**[0159]** LS 2032 und LS 2025 wurden in einem Verhältnis von 1:1 oder 2:1, bezogen auf die NCO-Funktionalität, verwendet.

**[0160]** Ein Katalysator wurde nicht verwendet.

**[0161]** Die Mischungen der Polyester-Polyacrylat-Hybridharzdispersionen und der Isocyanat-Komponenten wurden auf Glasplatten mit einer Trockenschichtdicke zwischen 60 und 80 µm aufgetragen. Die Platten wurden bei Umgebungs- (Raum-)Temperatur (RT) eine Woche lang trocknen gelassen.

**[0162]** Die Persoz-Härte wurde gemäß dem französischen Industriestandardverfahren NF T30-016 bestimmt, wobei die Ergebnisse in Sekunden ausgedrückt sind.

**[0163]** Die Beständigkeit gegenüber Methylethylketon wurde mittels eines Reibtests bestimmt, während die Beständigkeit gegenüber Skydrol (eine bei Flugzeugen als Bremsflüssigkeit verwendete Phosphatester-Komponente) bestimmt wurde, indem eine beschichtete Probe 500 h lang bei 70 °C eingetaucht wurde.

**[0164]** Alle Beschichtungsschichten wiesen eine hervorragende Wasserbeständigkeit auf.

**[0165]** Die Eigenschaften der erhaltenen Beschichtungsschichten sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Bsp.	PE/PA-Disper-sion von Bsp.	Isocya-nat-Ko mpo-nente	Per-soz-Härt e (s)	NC/OH-Verhältnis	Beständigkeit gegen	
					Methylethylketon, mehr als 100 Reib-vorgänge mit MEK	Skydrol 500 h in Skydrol bei 70 0C
20	1	LS 2025	270	1,5/1	+	-
21	2	LS 2025	250	1,5/1	+	-
22	3	LS2025 + LS2032 1:1	155	1,5/1	+	-
23	4	LS 2032	84	1,5/1	+	-
24	5	LS2025 + LS2032 1:1	145	1,5/1	+	-
25	6	LS 2025	230	1 5/1	+	-
26	7	LS2025 + LS2032 1:1	167	1,5/1	+	-
27	8	LS2025 + LS2032 1:1	152	1,5/1	+	-
28	9	LS2025 + LS2032 1:1	160	1,5/1	+	-
29	10	LS2025 + LS2032 1:1	185	1,5/1	+	-
30	11	LS2025 + LS2032 1.1	183	1,5/1	+	-
31	12	LS2025 + LS2032 1:1	180	1,5/1	+	-

Bsp.	PE/PA-Dispersion von Bsp.	Isocyanat-Komponente	Härte Per-soz-(s)	NCO/OH-Verhältniss	Beständigkeit gegen	
					Methylketon, mehr als 100 h bei 70 °C	Skydrol 500 h in Skydrol bei 70 °C
32	13	LS2025 + LS2032 1:1	175	1,5/1	+	-
33	14	LS 2025	260	1/1	+	+
34	15	LS 2025	250	1/1	+	+
35	16	LS2025 + LS2032 1:1	202	1,5/1,0	+	+
36	17	LS2025 + LS2032 1:1	178	1,5/1,0	+	-
37	18	LS2025 + LS2032 1:1	214	1,5/1,0	+	+
38	19	LS2025 + LS2032 1:1	220	1,5/1,0	+	+

**[0166]** Mischungen von Polyester-Polyacrylat-Dispersionen und die Isocyanat-Komponenten in einem NCO:OH-Verhältnis von 1,5:1 ohne Katalysator wurden auf Sprühviskosität verdünnt und in zwei Schichten als Klarlack auf einen wasserverdünnbaren Blaumetallic-Grundlack (Autowave® von Akzo Nobel) oder ein Aluminiumsubstrat aufgetragen. Die Klarlackschichten wurden 15 min lang trocknen gelassen, gefolgt von einem 45-minütigen Trocknen bei Raumtemperatur oder bei 60 °C, was in einer Trockenschichtdicke zwischen 50 und 90 µm resultierte. Nach einer Woche bei Umgebungs- (Raum)Temperatur wurden die Klarheit des Bildes (D.O.I.) und der Glanz gemäß ASTM D-523 bei 20° gemessen. Eine D.O.I. zwischen 60 und 80 ist annehmbar, während ein Glanzwert auf einem Grundlack bei 20° von mehr als 80 als hoch betrachtet wird, wogegen ein Glanzwert bei 20° von mehr als 70 als annehmbar betrachtet wird. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.



Tabelle 3

Bsp.	PE/PA-Dispersion von Bsp.	Isocyanat-Komponente	Härtungstemperatur °C	Schichtdicke µm	D.O.I.-Winkel Einheiten	Glanz bei 20° Glanzeinheiten
39	1	LS2025	RT	70	84	86
40			60	82	57	86
41		LS2025 + LS2032 2:1	RT	73	89	87
42			60	79	77	85
43	2	LS2025	RT	71	87	87
44			60	73	71	85
45	7	LS2025	RT	66	84	86
46			60	63	62	84
47		LS2025 + LS2032 2:1	RT	55	85	87
48			60	59	85	88
49	9	LS2025 + LS2032 2:1	RT	57	85	85
50			60	60	51	82
51	10	LS2025	RT	54	42	76
52			60	54	27	52
53		LS2025 + LS2032 2:1	RT	71	87	87
54			60	70	76	86
55	11	LS2025 + LS2032 2:1	RT	57	81	87
56			60	58	65	85

Bsp.	PE/PA-Dispersion von Bsp.	Isocyanat-Komponente	Härtungstemperatur °C	Schichtdicke µm	D.O.I.-Winkel Einheiten	Glanz bei 20° Glanzeinheiten
57	12	LS2025 + LS2032 2:1	RT	50	75	84
58			60	50	39	77
59	13	LS2025 + LS2032 2:1	RT	47	70	82
60			60	50	36	73

### Patentansprüche

#### 1. Vernetzbare Bindemittel-Zusammensetzung auf Wasserbasis, umfassend

(A) eine wässrige Dispersion eines Polyester-Polyacrylat-Hybridharzes, wobei 50 bis 90 Gew.-% davon aus Polyester bestehen und 10 bis 50 Gew.-% davon aus Polyacrylat bestehen, wobei das Hybridharz erhältlich ist, indem eine Zusammensetzung radikalisch polymerisierbarer, ungesättigter Monomere auf ein teilweise ungesättigtes, hydroxyfunktionelles Polyesterharz gepropft wird, und

(B) ein organisches Polyisocyanat, **dadurch gekennzeichnet**, dass der teilweise ungesättigte, hydroxyfunktionelle Polyester eine Hydroxylzahl von 50 bis 350, eine COOH-Zahl von höchstens 10 mg KOH/g und ein Zahlenmittel der Molmasse gegebenenfalls nach einer Kettenverlängerung mit einem Polyisocyanat von 400 bis 3000 hat und durch eine Reaktion einer Mischung von Polycarbonsäure und gegebenenfalls Monocarbonsäuren, wobei wenigstens 50 mol-% dieser Poly- und/oder Monocarbonsäuren aliphatische Säuren mit 6-12 Kohlenstoffatomen sind, und gegebenenfalls einer tri- oder höherfunktionellen Polysäure mit einem oder mehreren (cyclo)aliphatischen Alkoholen, die ein aliphatisches und/oder ein cycloaliphatisches Diol umfassen, wobei 0,5-6 mol-% der Säuren und/oder Alkohole ethylenisch ungesättigt sind, und gegebenenfalls einem tri- oder höherfunktionellen Polyalkohol und gegebenenfalls einem Mono- und/oder Bisepoxid erhältlich ist und die Zusammensetzung der radikalisch polymerisierbaren, ungesättigten Monomere eine Mischung von hydrophoben und hydrophilen Monomeren umfasst, wobei (a) die hydrophoben Monomere ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus aromatischen Vinylverbindun-

gen und (Cyclo)Alkyl(meth)acrylaten mit 4 oder mehr Kohlenstoffatomen in der (Cyclo)Alkylgruppe und (b) die hydrophilen Monomere ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus (Meth)Acrylsäure, (Meth)Acrylamid, (Meth)Acrylnitril, die gegebenenfalls substituiert sind, ungesättigten Monomeren, die eine Sulfonsäuresalzgruppe enthalten, Hydroxyalkyl(meth)acrylaten und gegebenenfalls ungesättigten Monomeren, die nichtionische Gruppen wie C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxypolyalkylenoxidgruppen enthalten, wobei das Stoffmengenverhältnis der Gruppen der ungesättigten Carbonsäure zu den Gruppen der ungesättigten Sulfonsäuren zwischen 1:1 und 4:1 beträgt, das Stoffmengenverhältnis der Komponenten (a) zu den Komponenten (b) zwischen 1:2 und 3:1 beträgt, die COOH-Zahl des Polyacrylats zwischen 20 und 80 beträgt und die SO<sub>3</sub>H-Zahl des Polyacrylats zwischen 10 und 40 beträgt und die Carbonsäuregruppen wenigstens teilweise neutralisiert sind.

2. Bindemittel-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Sulfonsäuren aus Natriumdodecylallylsulfosuccinat, dem tert. Ammoniumsalz von Dodecylallylsulfosuccinat, Styrolsulfonsäure und Natrium-2-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure ausgewählt sind.

3. Bindemittel-Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der teilweise ungesättigte, hydroxyfunktionelle Polyester mit einem tri- oder höherfunktionellen Polyalkohol hergestellt wird, das aus der aus 1,1,1-Trimethylolpropan, 1,1,1-Trimethylolethan, 1,2,3-Trimethylolpropan und Pentaerythrit bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

4. Bindemittel-Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydroxylzahl des Polyacrylats zwischen 40 und 250 mg KOH/g beträgt.

5. Bindemittel-Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyacrylat eine COOH-Zahl zwischen 20 und 60 mg KOH/g, eine SO<sub>3</sub>H-Zahl zwischen 10 und 30 mg KOH/g hat und bis zu 15 Gew.-% einer nichtionischen Gruppe umfasst.

6. Bindemittel-Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass die nichtionische Gruppe ein Polyalkoxyalkylenacrylat oder ein Polyalkoxyalkylenmethacrylat oder das Produkt der Reaktion von 1 mol eines C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxypolyoxyethylen-/polyoxypropylenamins und 1 mol Dimethyl-m-isopropenylbenzylisocyanat ist.

7. Bindemittel-Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der wässrigen Dispersion (A) zwischen 7 und 8,5 liegt.

8. Bindemittel-Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1-7, dadurch gekennzeichnet, dass das NCO:OH-Äquivalenzverhältnis, bezogen auf die Isocyanatgruppen von Komponente (B) und die Hydroxylgruppen von Komponente (A), im Bereich von 0,5:1 bis 3:1 liegt.

9. Bindemittel-Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1-8, dadurch gekennzeichnet, dass die Isocyanatgruppen von Komponente (B) freie Isocyanatgruppen sind.

10. Beschichtung, Lack oder Dichtmittel-Zusammensetzung auf Wasserbasis, umfassend die Bindemittel-Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1-9.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung weiterhin einen weiteren Typ von Polymer oder Polymerdispersion umfasst.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung weiterhin ein reaktives Verdünnungsmittel umfasst.

13. Verfahren zum Beschichten eines Substrats, umfassend das Auftragen einer Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 10, 11 oder 12 auf ein Substrat, das Entfernen oder das Entfernenlassen der Trägerphase auf Wasserbasis der Zusammensetzung und das Erzeugen einer Vernetzung der auf das Substrat aufgetragenen Beschichtung.

14. Vernetzte Beschichtung, die aus einer Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 10, 11 oder 12 erhalten worden ist.

15. Beschichtetes Substrat, das nach dem Verfahren von Anspruch 13 erhalten worden ist.

16. Verwendung der Bindemittel-Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als Bindemittel für Lacke, Beschichtungen oder Dichtungsmassen auf Wasserbasis.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen