



(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 599/97

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> : C09D 175/014

(22) Anmeldetag: 9. 4.1997

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 6.1998

(45) Ausgabetag: 25. 2.1999

(73) Patentinhaber:

VIANOVA RESINS AG  
A-8402 WERNDORF, STEIERMARK (AT).

(72) Erfinder:

GERLITZ MARTIN DR.  
GRAZ, STEIERMARK (AT).  
AWAD RAMI-RAIMUND DR.  
GRAZ, STEIERMARK (AT).  
KUTTLER ULRIKE DR.  
GRAZ, STEIERMARK (AT).  
FRAYDL THOMAS  
GRAZ, STEIERMARK (AT).  
KOCsar ANDREAS  
GRAZ, STEIERMARK (AT).  
LEITNER MARTIN  
GAMLITZ, STEIERMARK (AT).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON STRAHLUNGSHÄRTBAREN WASSERVERDÜNNBAREN URETHANHARZEN UND DEREN VERWENDUNG

(57) Verfahren zur Herstellung von strahlungshärtbaren wasserlöslichen Urethanharzen durch Umsetzung eines Diisocyanats mit einer (Meth)acryloylgruppen enthaltenden Dihydroxyverbindung und einem (Meth)acryloylgruppen enthaltenden Polyol mit einer restlichen mittleren Hydroxylfunktionalität von 1,0 bis 1,4, bis 50 % der NCO-Gruppen verbraucht sind, und Reaktion des so erhaltenen Zwischenprodukts mit 2,2-Bis-(hydroxymethyl)propionsäure bis zur vollständigen Reaktion der Hydroxylgruppen und gegebenenfalls mit weiterem Polyol bis zum vollständigen Verbrauch der restlichen freien Isocyanatgruppen, wobei die Mengen der Komponenten so gewählt werden, daß sich die Anzahl der in den Komponenten enthaltenen Isocyanatgruppen und Hydroxylgruppen wie 0,9 : 1 bis 1 : 1 verhalten, und das Reaktionsprodukt Carboxylgruppen entsprechend einer Säurezahl von 20 bis 40 mg KOH/g, die zumindest zu 40 % mit einem Alkalihydroxid oder tertiären Amin neutralisiert werden, sowie ein Doppelbindungsäquivalent von maximal 3,5 mmol/g aufweist.

B  
AT 404 733

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren Urethanharzen und deren Verwendung als Bindemittel für durch radikalische Polymerisation vernetzbare Lacke, die in der Anwendungsform frei von Monomeren vorliegen, physikalisch trocknen und als Lackfilm einen hohen Vernetzungsgrad aufweisen.

5 Sehr ähnlich aufgebaute Urethanharze werden bereits in der EP 0694531 A2 beschrieben, wobei durch den Einbau von (Meth)acryloylgruppen enthaltenden Allophanatstrukturen eine Erhöhung der Vernetzungsdichte erreicht werden kann. Nachteilig ist jedoch, daß Lacke auf Basis derartiger Bindemittel vor der Strahlungshärtung nicht die speziell für die Holzlackierung geforderte ausreichende physikalische Trocknung der Lackfilme erreichen.

10 Es wurde nun gefunden, daß im Vergleich zu den gemäß der EP 0694531 A2 erhaltenen Urethanharzen in der physikalischen Trocknung wesentlich verbesserte Produkte hergestellt werden können, wenn mittels spezieller Verfahrensschritte eine gezielte Verteilung der (Meth)acryloylgruppen entlang der Polymerkette erreicht wird. Auch ist bei diesem Verfahren kein Einbau von zusätzlichen Allophanat-, Biuret-, Uretdion- oder Isocyanuratstrukturen erforderlich.

15 Die vorliegende Erfindung betrifft demgemäß ein Verfahren zur Herstellung von strahlungshärtbaren wasserverdünnbaren Urethanharzen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

(A) 1,0 Mol eines cycloaliphatischen und/oder aromatischen Diisocyanats

mit

20 (B1) 0,2 bis 0,6 Mol, bezogen auf reaktionsfähige Hydroxylgruppen, einer (Meth)acryloylgruppen enthaltenden Dihydroxylverbindung und

(B2) 0,4 bis 0,8 Mol, bezogen auf reaktionsfähige Hydroxylgruppen, eines (Meth)acryloylgruppen enthaltenden, ursprünglich drei- oder vierwertigen Polyols mit einer restlichen mittleren Hydroxylfunktionalität von 1,0 bis 1,4 im Molekül, wobei die Summe 25 der reaktionsfähigen Hydroxylgruppen von (B1) und (B2) immer 1,0 Mol beträgt, in der Weise umsetzt, daß die NCO-Gruppen des Reaktionsprodukts aus (A), (B1) und (B2) zu insgesamt 50 Mol-% als Urethangruppen vorliegen, und das so erhaltene Zwischenprodukt anschließend mit

(C) 0,3 bis 0,5 Mol 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-propionsäure

bis zur vollständigen Reaktion der Hydroxylgruppen von (C) und gegebenenfalls mit

30 (B2) 0 bis 0,5 Mol, bezogen auf reaktionsfähige Hydroxylgruppen des zuvor in seiner Zusammensetzung bereits definierten Polyols

bis zur vollständigen Reaktion der restlichen freien Isocyanatgruppen umsetzt, wobei die Molverhältnisse der Komponenten (A) bis (C) so gewählt werden, daß sich die Äquivalente der in den Komponenten (A) bis (C) enthaltenen Isocyanatgruppen und Hydroxylgruppen wie 0,9 : 1 bis 1 : 1 verhalten und das Reaktionsprodukt Carboxylgruppen entsprechend einer Säurezahl von 20 bis 40 mg KOH/g, die zumindest zu 40 % 35 mit einem Alkalihydroxid oder tertiären Amin neutralisiert werden, sowie ein Doppelbindungsäquivalent (Mol-Zahl der ethylenischen Doppelbindungen pro 1000 g Urethanharz als Feststoff) von maximal 3,5 mMol/g aufweist.

Die Erfindung betrifft weiters die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Urethanharze als 40 Bindemittel für durch radikalische Polymerisation vernetzbare wasserverdünnbare Lacke.

Für die Komponente (A) werden als cycloaliphatisches Diisocyanat Isophorondiisocyanat und als aromatisches Diisocyanat Toluylendiisocyanat bevorzugt eingesetzt.

Bei der Komponente (B1), im Hauptanspruch als (Meth)acryloylgruppen enthaltende Dihydroxylverbindung definiert, handelt es sich um Umsetzungsprodukte von Diglycidylverbindungen mit (Meth)acrylsäure, 45 wie sie in bekannter Weise mittels basischer Katalyse erhalten werden. Es können aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Diglycidylverbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Butandioldiglycidylether, Hexandioldiglycidylether, Polypropylenglycoldiglycidylether (verschiedenen Molekulargewichts), Cyclohexan-dimethanoldiglycidylether, Hexahydrophthalsäurediglycidylester, Bisphenol-A-Diglycidylether und Bisphenol-F-Diglycidylether.

50 Als Komponente (B2), im Hauptanspruch als (Meth)acryloylgruppen enthaltendes, ursprünglich drei- oder vierwertiges Polyol mit einer restlichen mittleren Hydroxylfunktionalität von 1,0 bis 1,4 im Molekül definiert, werden partielle Veresterungsprodukte der (Meth)acrylsäure mit drei- oder vierwertigen Polyolen oder deren Mischungen verwendet. Bevorzugt eingesetzt werden alkoxylierte Polyole mit maximal zwei Alkoxygruppen pro Hydroxyl-Funktionalität sowie mit  $\epsilon$ -Caprolacton modifizierte Polyole.

55 Die 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-propionsäure als Komponente (C) ist im Handel unter der Bezeichnung Dimethyolpropionsäure (DMPS) erhältlich.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird 1,0 Mol der Diisocyanate als Komponente (A) vorgelegt und ein Gemisch aus 0,2 bis 0,6 Mol, bezogen auf reaktionsfähige Hydroxylgruppen, der

Komponente (B1) und 0,4 bis 0,8 Mol, bezogen auf reaktionsfähige Hydroxylgruppen, der Komponente (B2), wobei die Summe der reaktionsfähigen Hydroxylgruppen von (B1) und (B2) immer 1,0 Mol beträgt, innerhalb eines Zeitraums von 30 Minuten bis 6 Stunden unter Berücksichtigung der auftretenden Exothermie so zugegeben, daß die "kritische" Temperatur zur Monourethanausbildung nicht überschritten wird.

- 5 s Diese Reaktionstemperatur im Bereich von 30 bis 60 °C ist abhängig von den Reaktanten und sie muß für jede Kombination in Vorversuchen experimentell bestimmt werden. Das Reaktionsgemisch wird so lange gerührt, bis der theoretische NCO-Gehalt erreicht ist.

Nur bei einer möglichst quantitativen Umsetzung der Diisocyanate zu den entsprechenden "Monourethanen" werden die erforderlichen niedermolekularen Endprodukte erhalten, aus denen sich stabile Dispersions herstellen lassen (siehe Vergleichsbeispiel V1).

10 Das auf diese Weise erhaltene Zwischenprodukt wird anschließend mit 0,3 bis 0,5 Mol 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-propionsäure als Komponente (C) bei 70 bis 95 °C bis zur vollständigen Reaktion der Hydroxylgruppe von Komponente (C) umgesetzt. Sollte dabei eine zu hohe Viskosität des Reaktionsansatzes auftreten, so können diesem gegenüber NCO-Gruppen inerte Lösemittel zugesetzt werden, die mit 15 Wasser ein Azeotrop bilden und später aus der wäßrigen Dispersion mittels Destillation entfernt werden.

Gegebenenfalls werden schließlich noch bis zu 0,5 Mol, bezogen auf reaktionsfähige Hydroxylgruppen, der Komponente (B2), zugegeben. Der Reaktionsansatz wird bei maximal 100 °C bis zur vollständigen Umsetzung aller Isocyanatgruppen gehalten.

20 Die Molverhältnisse der Komponenten (A) bis (C) werden so gewählt, daß sich die Äquivalente der in den Komponenten (A) bis (C) erhaltenen Isocyanatgruppen und reaktionsfähigen Hydroxylgruppen wie 0,9 : 1 bis 1 : 1 verhalten und das Reaktionsprodukt Carboxylgruppen entsprechend einer Säurezahl von 20 bis 40 mg KOH/g, die zu mindestens 40 % mit einem Alkalihydroxid, vorzugsweise Lithiumhydroxid, oder einem tertiären Amin neutralisiert werden, sowie ein Doppelbindungsäquivalent (Mol-Zahl der ethylenischen Doppelbindungen pro 1000 g Urethanharz als Feststoff) von maximal 3,5 mMol/g aufweist.

25 25 Die Auswahl spezifischer Rohstoffe und der eingeschlagene Syntheseweg ermöglichen es somit, niedrigviskose Urethanharze herzustellen. Sie werden als Bindemittel für durch radikalische Polymerisation, insbesonders mittels UV-Bestrahlung, vernetzbare Lacke verwendet, die in der Anwendungsform frei von Monomeren vorliegen. Derartige Lacke zeichnen sich nach dem Verdunsten des Wassers durch einen physikalisch trocknenden Film aus, der nach der Aushärtung einen hohen Vernetzungsgrad aufweist.

30 30 Die Formulierungen der Lacke für die verschiedenen Einsatzzwecke, sowie die Herstellung und Verarbeitung solcher Lacke, sind dem Fachmann bekannt und der Fachliteratur zu entnehmen.

Die Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie in ihrem Umfang zu beschränken. Alle Angaben in Teilen oder Prozenten beziehen sich, soferne nichts anderes angegeben ist, auf Gewichtseinheiten.

In den Beispielen werden folgende Abkürzungen für Kennzahlen und Rohstoffe verwendet:

- 35 EEW Epoxidäquivalentgewicht  
DBÄ Doppelbindungsäquivalent

#### Komponente (A)

- 40 IPDI Isophorondiisocyanat  
TDI Toluylenodiisocyanat

#### Komponente (B1)

- 45 (B1-1) Umsetzungsprodukt aus 320 Tln Hexandioldiglycidylether (EEW = 160) mit 144 Tln (2 Mol) Acrylsäure,  
Mol (OH) = 2  
OH-Zahl = 240 mg KOH/g  
DBÄ = 4,30 mMol/g
- 50 (B1-2) Umsetzungsprodukt aus 680 Tln Polypropylenenglycoldiglycidylether (Beckopox® EP 075; Vianova Resins GmbH; EEW = 340) mit 144 Tln (2 Mol) Acrylsäure  
Mol (OH) = 2  
OH-Zahl = 136 mg KOH/g  
DBÄ = 2,42 mMol/g
- 55 (B1-3) Umsetzungsprodukt aus 260 Tln Butandioldiglycidylether (EEW = 140) mit 144 Tln (2 Mol) Acrylsäure  
Mol (OH) = 2  
OH-Zahl = 278 mg KOH/g

DBÄ = 4,95 mMol/g

Komponente (B2)

- 5 (B2-1) Umsetzungsprodukt aus 134 Tlen (1 Mol) Trimethylolpropan, welches mit 256,5 Tln (2,25 Mol)  $\epsilon$ -Caprolacton "verlängert" wurde, und 137 Tlen (1,9 Mol) Acrylsäure  
 Mol (OH) = 1,10  
 OH-Zahl = 125 mg KOH/g  
 DBÄ = 3,85 mMol/g
- 10 (B2-2) Umsetzungsprodukt aus 170 Tln (1 Mol) TMP-0,8 EO (Polyol TP 08; Fa. Perstorp Polyols, SE), welches mit 228 Tln (2 Mol)  $\epsilon$ -Caprolacton "verlängert" wurde, und 133,2 Tln (1,85 Mol) Acrylsäure,  
 Mol (OH) = 1,15  
 OH-Zahl = 130 mg KOH/g  
 DBÄ = 3,71 mMol/g
- 15 (B2-3) Umsetzungsprodukt aus 430 Tlen (1 Mol) Penta-5 PO (Polyol PS 50; Fa. Perstorp Polyols, SE) mit 205,2 Tln (2,85 Mol) Acrylsäure  
 Mol (OH) = 1,15  
 OH-Zahl = 110 mg KOH/g  
 DBÄ = 4,88 mMol/g
- 20 (B2-4) Umsetzungsprodukt aus 250 Tln (1 Mol) Di-TMP, welches mit 347,7 Tln (3,05 Mol)  $\epsilon$ -Caprolacton "verlängert" wurde, und 212,4 Tln (2,95 Mol) Acrylsäure  
 Mol (OH) = 1,05  
 OH-Zahl = 78 mg KOH/g  
 DBÄ = 3,89 mMol/g

Komponente (C)

DMPS 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-propionsäure

- 30 1. Herstellung von strahlungshärtbaren wasserverdünnbaren Urethanharzen (Beispiele 1 bis 3)

1.1. Herstellung von UH1 (Beispiel 1)

- 35 Gemäß den Angaben in Tabelle 1 wird die entsprechende Menge der Komponente (A-1), gemeinsam mit 0,1 %, bezogen auf (A-1), Dibutylzinndilaurat in einem geeigneten Reaktionsgefäß vorgelegt. Die Mischung der Komponenten (B1-1) und (B2-1) wird in 1 bis 3 Stunden unter Beachtung der leicht exothermen Reaktion zugetropft, wobei die Reaktionstemperatur 55 °C nicht übersteigen soll. Der Ansatz wird bei dieser Temperatur gehalten, bis ein NCO-Wert von 7,0 % erreicht ist.

- 40 Anschließend werden DMPS und ein Polymerisationsinhibitor (beispielsweise Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether oder butyliertes Hydroxytoluol) zugesetzt. Die Reaktionstemperatur wird auf 90 °C erhöht, wobei ständig Luft durch die Masse geleitet wird. Zur Verringerung der Viskosität kann ein gegenüber NCO-Gruppen reaktionsinertes organisches Lösemittel, welches mit Wasser ein Azeotrop bildet, mitverwendet werden.

- 45 Ist ein NCO-Gehalt von ca. 0,3 % erreicht, wird die Komponente (B2-4) zugegeben. Der Ansatz wird so lange bei 95 °C gehalten, bis keine freien NCO-Gruppen nachweisbar sind.

Das Reaktionsprodukt wird abschließend gemäß den Angaben in Tabelle 1 neutralisiert und mit deionisiertem Wasser verdünnt. Vor der Einstellung auf den gewünschten Festkörergehalt wird ein gegebenenfalls vorhandenes organisches Lösemittel destillativ entfernt.

50 1.2. Herstellung von UH2 und UH3 (Beispiele 2 und 3)

Es wird gemäß den Angaben in Tabelle 1 und den Hinweisen bei Beispiel 1 vorgegangen, wobei bei Beispiel 2 Dibutylzinndilaurat - falls erforderlich - erst nach der Zugabe von DMPS verwendet wird.

**AT 404 733 B**

Tabelle 1

		Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
		UH1	UH2	UH3
		Teile (Mol)	Teile (Mol)	Teile (Mol)
5	(A-1) (IPDI) (A-2)(TDI) (B1-1) (B1-2) (B1-3) (B2-1) (B2-2) (B2-3) (B2-4)	222 (1,0)	174 (1,0)	222 (1,0)
		70,1 (0,30)	103,1 (0,25)	70,6 (0,35)
		314,2 (0,70)	382,5 (0,75)	129,5 (0,30)
				251,7 (0,35)
		Reaktionstemp. NCO-Gehalt	< 60 ° C 7,0 %	< 35 ° C 6,4 %
			Teile (Mol)	Teile (Mol)
		(C) (DMPS)	64,3 (0,48)	67,0 (0,5)
		Reaktionstemp. NCO-Gehalt	< 95 ° C 0,26 - 0,35 %	< 95 ° C 0 %
10	(B2-2) (B2-4)		Teile (Mol)	< 95 ° C 0,23 - 0,33 %
		71,9 (0,10)		51,8 (0,12)
		Reaktionstemp. NCO-Gehalt Ende	< 100 ° C 0 %	< 100 ° C 0 %
		NCO:OH in Äquiv.	0,97 : 1	0,96 : 1
		Säurezahl	36,3	34,1
		LiOH	7,14	8,06
		Neutralisationsgrad	62 %	70 %
		DBÄ	2,41 mMol/g	2,91 mMol/g
15				2,53 mMol/g
20				
25				
30				
35				

40 2. Vergleichsbeispiele V1 und V2

40 2.1. Vergleichsbeispiel V1

45 Vorgangsweise wie bei Beispiel 2, nur wird die Reaktionstemperatur bei der Umsetzung der Komponenten (A-2), (B1-2) und (B2-2) auf 45 °C erhöht. Man erhält ein hochviskoses, nicht wasserverdünnbare Endprodukt.

50 2.2. Vergleichsbeispiel V2

50 Entspricht dem Beispiel 4 der EP 0694531 A2 (NCO : OH in Äquiv. 1,38 : 1, DBÄ = 2,81 mMol/g)

## AT 404 733 B

3. Lacktechnische Prüfung der gemäß den Beispielen 1 bis 3 und gemäß dem Vergleichsbeispiel V2 hergestellten wasserverdünnbaren Urethanharze

### Wasserverdünbarer, UV-härtbarer Klarlack

5

10

100,0	Urethanharz, 40 %ig
0,5	Entschäumer, silikonfrei
1,0	Untergrundbenetzungsmittel
2,0	Photoinitiator (DAROCUR® 1173, CIBA-GEIGY)
5,0	Wasser, deionisiert
108,5	

- 15 Die in üblicher Weise hergestellten Lacke werden mit LiOH, 5 %ig in Wasser, auf einen pH-Wert von 7,9 bis 8,3 eingestellt, mit deionisiertem Wasser auf die erforderliche Viskosität verdünnt und durch Spritzapplikation auf Glasplatten aufgebracht.

### Härtungsbedingungen:

20

Forcierte Lufttrocknung während 5 min bei 55 °C, UV-Härtung mit Quecksilber-Hochdruck-Lampen, 80 Watt/cm, Objektabstand ca. 10 cm, Bandgeschwindigkeit 4 m/min.

### Prüfmethoden und Prüfergebnisse:

25

### Physikalische Trocknung

30 Glasplatten, Schichtstärke (Naßfilm) 150 µm, Trocknung 10 min bei 50 °C (Umluftofen), unmittelbar danach wird mit der sauberen, trockenen Fingerkuppe ein leichter Druck auf die Lackfläche ausgeübt. Die physikalische Trocknung ist gegeben, wenn kein Abdruck der Fingerkuppe zu erkennen ist.

35

Beurteilung:	+ +	sehr gut
	+	gut
	-	ungenügend

### Pendelhärte:

40

gemäß DIN 53157, Glasplatten, Schichtstärke (Naßfilm) 150 µm.

### Acetonfestigkeit:

gemäß DIN 68861, Glasplatten, Schichtstärke (Naßfilm) 150 µm.

45

Tabelle 2

50

Klarlack mit Bindemittel gemäß Beispiel	1	2	3	V2
Physikalische Trocknung	+	+ +	+	-
Pendelhärte [s]	170	200	140	165
Acetonfestigkeit [min]	180	210	180	ca. 180

55

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von strahlungshärtbaren wasserverdünnbaren Urethanharzen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man
  - 5 (A) 1,0 Mol eines cycloaliphatischen und/oder aromatischen Diisocyanats mit
    - (B1) 0,2 bis 0,6 Mol, bezogen auf reaktionsfähige Hydroxylgruppen, einer (Meth)acryloylgruppen enthaltenden Dihydroxylverbindung und
    - 10 (B2) 0,4 bis 0,8 Mol, bezogen auf reaktionsfähige Hydroxylgruppen, eines (Meth)acryloylgruppen enthaltenden, ursprünglich drei- oder vierwertigen Polyols mit einer restlichen mittleren Hydroxylfunktionalität von 1,0 bis 1,4 im Molekül, wobei die Summe der reaktionsfähigen Hydroxylgruppen von (B1) und (B2) immer 1,0 Mol beträgt,
  - 15 in der Weise umsetzt, daß die NCO-Gruppen des Reaktionsprodukts aus (A), (B1) und (B2) zu insgesamt 50 Mol-% als Urethangruppen vorliegen, und das so erhaltende Zwischenprodukt anschließend mit
    - (C) 0,3 bis 0,5 Mol 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-propionsäure bis zur vollständigen Reaktion der Hydroxylgruppen von (C) und gegebenenfalls mit
    - 20 (B2) 0 bis 0,5 Mol, bezogen auf reaktionsfähige Hydroxylgruppen, des zuvor in seiner Zusammensetzung bereits definierten Polyols bis zur vollständigen Reaktion der restlichen freien Isocyanatgruppen umsetzt, wobei die Molverhältnisse der Komponenten (A) bis (C) so gewählt werden, daß sich die Äquivalente der in den Komponenten (A) bis (C) enthaltenen Isocyanatgruppen und Hydroxylgruppen wie 0,9 : 1 bis 1 : 1 verhalten und das Reaktionsprodukt Carboxylgruppen entsprechend einer Säurezahl von 20 bis 40 mg KOH/g, die zumindest zu 40 % mit einem Alkalihydroxid oder tertiären Amin neutralisiert werden, sowie ein Doppelbindungsäquivalent (Mol-Zahl der ethylenischen Doppelbindungen pro 1000 g Urethanharz als Feststoff) von maximal 3,5 mMol/g aufweist.
- 30 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man für die Komponente (A) als cycloaliphatisches Diisocyanat Isophorondiisocyanat einsetzt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man für die Komponente (A) als aromatisches Diisocyanat Toluylendiisocyanat einsetzt.
- 35 4. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Komponente (B1) Umsetzungsprodukte von Diglycidylverbindungen mit (Meth)acrylsäure einsetzt.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Diglycidylverbindungen aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Diglycidylverbindungen, wie Butandioldiglycidylether, Hexandioldiglycidylether, Polypropylenglycoldiglycidylether (verschiedenen Molekulargewichts), Cyclohexan-dimethanoldiglycidylether, Hexahydrophthalsäurediglycidylester, Bisphenol-A-Diglycidylether und Bisphenol-F-Diglycidylether, einsetzt.
- 45 6. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Komponente (B2) partielle Veresterungsprodukte der (Meth)acrylsäure mit drei- oder vierwertigen Polyolen oder deren Mischungen einsetzt.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als drei- oder vierwertige Polyole alkoxylierte Polyole mit maximal zwei Alkoxygruppen pro Hydroxyl-Funktionalität einsetzt.
- 50 8. Verfahren gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als drei- oder vierwertige Polyole mit  $\epsilon$ -Caprolacton modifizierte Polyole einsetzt.
9. Verwendung der gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 hergestellten wasserverdünnbaren Urethanharzen als Bindemittel für durch radikalische Polymerisation, insbesonders mittels UV-Bestrahlung, vernetzbare Lacke, die in der Anwendungsform frei von Monomeren vorliegen, physikalisch trocknen und als Lackfilm einen hohen Vernetzungsgrad aufweisen.