



<b>(51) Internationale Patentklassifikation<sup>5</sup> :</b> C08F 220/12, C08L 33/06 C09D 5/00, 133/04	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> WO 91/14722 <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 3. Oktober 1991 (03.10.91)
---	-----------	---

**(21) Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP91/00536**(22) Internationales Anmeldedatum:** 19. März 1991 (19.03.91)

**(30) Prioritätsdaten:**

P 40 09 948.2	28. März 1990 (28.03.90)	DE
P 40 11 772.3	11. April 1990 (11.04.90)	DE

**(71) Anmelder:** HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).**(72) Erfinder:** GEKE, Jürgen ; Stoffeler Damm 108, D-4000 Düsseldorf 1 (DE). MEYER, Dieter ; Bahlenstraße 99, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).**(74) Gemeinsamer Vertreter:** HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).**(81) Bestimmungsstaaten:** AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent).**Veröffentlicht***Mit internationalem Recherchenbericht.***(54) Title:** AQUEOUS POLYACRYLATE DISPERSIONS OR POLYACRYLATE EMULSIONS, PROCESS FOR PRODUCING THEM AND THEIR USE AS TEMPORARY PROTECTIVE COATINGS ON HARD SURFACES**(54) Bezeichnung:** WÄSSRIGE POLYACRYLATDISPERSIONEN ODER POLYACRYLATEMULSIONEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG SOWIE VERWENDUNG ZUR TEMPORÄREN SCHUTZBESCHICHTUNG VON HARTEN OBERFLÄCHEN**(57) Abstract**

The invention relates to aqueous polyacrylate dispersions or polyacrylate emulsions obtained by copolymerization of at least one monomer (a) carrying at least one carboxyl group, which is neutralized before the copolymerization, and at least another hydrophobic monomer (b) at high temperature in an aqueous medium containing at least one emulsifier and possible ordinary additives and/or process materials, characterized in that the product so obtained contains at least one thickener. The invention also relates to a process for producing the aqueous polyacrylate dispersions or polyacrylate emulsions and their use as a coating material for temporary protection of hard surfaces, in particular metallic and/or enamelled surfaces, from climatic and/or mechanical influences. The protective coatings produced can be removed easily using aqueous agents.

**(57) Zusammenfassung**

Die Erfindung betrifft wässrige Polyacrylatdispersionen oder Polyacrylatemulsionen, erhältlich durch Copolymerisation von wenigstens einem, mindestens eine Carboxylgruppe tragenden Monomer (a), welches vor der Copolymerisation neutralisiert wurde und wenigstens einem anderen hydrophoben Monomer (b) bei erhöhter Temperatur in einem wässrigen Medium, welches wenigstens einen Emulgator sowie gegebenenfalls übliche Zusatz- und/oder Hilfsmittel enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das so erhaltene Produkt mindestens ein Verdickungsmittel enthält. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der wässrigen Polyacrylatdispersionen bzw. Polyacrylatemulsionen sowie deren Verwendung als Beschichtungsmittel zum temporären Schutz von harten Oberflächen, insbesondere von metallischen und/oder lackierten Oberflächen, gegenüber klimatischen und/oder mechanischen Einflüssen. Die erzeugten Schutzschichten sind mit wässrigen Mitteln gut entfernbar.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

Wäßrige Polyacrylatdispersionen oder Polyacrylatemulsionen, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Verwendung zur temporären Schutzbeschichtung von harten Oberflächen

Die Erfindung betrifft wäßrige Polyacrylatdispersionen oder Polyacrylatemulsionen als Beschichtungsmittel, die zur Ausbildung von Schutzüberzügen geeignet sind, wie sie beispielsweise beim temporären Schutz von Automobilkarosserien, Maschinen bzw. Maschinenteilen, Werkzeugen und anderen metallischen oder nichtmetallischen Gegenständen während des Transports und/oder der Lagerung insbesondere gegen klimatische und/oder mechanische Einflüsse zum Einsatz kommen. Die Erfindung will dabei insbesondere die Schaffung solcher Schutzüberzugsmassen ermöglichen, die beim Einsatz einen wirkungsvollen temporären Schutz ermöglichen, gleichzeitig aber mittels geeigneter wäßriger Lösungen leicht von den temporär zu schützenden Oberflächen entfernt werden können. Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung obiger Dispersionen bzw. Emulsionen und deren Verwendung.

Zum zeitweiligen Schutz von Autokarosserien beim Transport und der Lagerung in überdachten Hallen oder gänzlich im Freien werden vielfach Überzüge auf Basis von Wachsen verwendet. Diese werden in organischen Lösungsmitteln gelöst oder aber auch als wäßrige Dispersionen eingesetzt. Wenngleich die technischen Eigenschaften derartiger Wachszubereitungen für viele Anwendungen ausreichen, so zeigen sie doch den Nachteil geringer mechanischer Stabilität insbesondere bei einer Erwärmung durch beispielsweise Sonneneinstrahlung sowie der schwierigen Entfernbarkeit. Es müssen Lösungsmittel oder lösungsmittelhaltige Produkte eingesetzt werden.

Es hat daher Bemühungen gegeben, wieder entfernbare Schutzüberzüge auf Basis synthetischer Polymerer zu schaffen, die sich durch bessere mechanische Eigenschaften auszeichnen und leicht durch rein wäßrige Mittel entfernbar sind.

Überzüge, die aus Polyacrylatdispersionen erhalten worden sind und die mit schwach alkalischen Reinigungslösungen wieder entfernbar sind, werden in Chemical Abstracts, Vol 83 (1975), Seite 109, Referat 83: 165 970 t beschrieben. Hier sollen Säuregruppen enthaltende Acrylate in Form ethanolischer Lösungen eingesetzt werden. Auch hier ist also die Verwendung eines organischen Lösungsmittels vorgesehen. Demgegenüber schlägt Chemical Abstracts, Vol 84 (1976) Seite 79, Referat 84: 181 720 n vor, Schutzkolloide enthaltende Dispersionen von Acrylat-Copolymeren mit einem Gehalt von bis zu 5 % an Säuren in Gegenwart geringer Restlösungsmittelmengen einzusetzen. Zwar ist hier die Problematik der Mitverwendung von Lösungsmitteln bereits weitgehend eingeschränkt, die geringe Säurezahl der Acrylat-Copolymeren erschwert jedoch das Wiederauflösen der Überzüge nach Lagerung. Weiterhin ist zu befürchten, daß die Überzüge vor einer vollständigen Durchtrocknung zur Redispersierung neigen. Dies ist von beträchtlicher Bedeutung, wenn beispielsweise etwa frisch überzogene Kraftfahrzeuge bzw. Karosserien sofort dem Regen ausgesetzt werden.

Die US-A-3 580 972 beschreibt wasserlösliche oder dispergierbare Beschichtungsmischungen aus einem Vinylalkoxylat/ungesättigten Mono- oder Polycarbonsäurecopolymer oder einem Vinylalkoxylat/ungesättigten Mono- oder Polycarbonsäure/ungesättigten Mono- oder Polycarbonsäurealkylester-Terpolymer. Die Applikation erfolgt aus wäßriger und/oder organischer Phase.

Die GB-A-1 170 823 beschreibt hochschmelzende temporäre, entfernbare Beschichtungen, bestehend aus 30 bis 60 Gew.-% eines langkettigen Alkylaminsalzes eines Partialesters eines Vinylether/Maleinsäureanhydrid/Copolymeren, 20 bis 50 Gew.-% eines Weichmachers und 5 bis 30 Gew.-% eines korrosionshindernden Mineralöls. Die Applikation erfolgt durch Eintauchen des Metallgegenstandes in die Schmelze bei 170 °C.

EP-A-0 162 611 beschreibt wäßrige Beschichtungsmittel, die alkalilöslich sind und als Korrosionsschutz auf Metalloberflächen appliziert werden können. Die dort beschriebenen Polyacrylatdispersionen auf Basis von Alkylacrylat, Acrylsäure und Acrylamid werden nach der Polymerisation vollständig mit Ammoniak neutralisiert, so daß diese Polymerlösungen bei ihrer Verwendung einen pH-Wert von 9 besitzen. Aus der Beschreibung und den Beispielen folgt weiterhin, daß die Copolymere bevorzugt mit einem wassermischbaren Co-Lösungsmittel (Alkanol, Glykol, Glyme), ja sogar mit wasserunlöslichen Lösemitteln zusammen appliziert werden.

Aus der DE-B-18 16 980 sind Copolymerisate, die als temporäre Überzüge dienen können, bekannt, die durch Copolymerisation von Styrol, Vinylacetat und Crotonsäure in teilorganischer Phase erhalten werden können. Diesen wäßrigen Polymerdispersionen wird vor der Applikation Ammoniak zugesetzt.

Die EP-A-0 115 694 beschreibt Beschichtungsmittel, die mit wäßrigen Alkalien entfernt werden können und erhältlich sind durch Copolymerisation von Methacrylsäure und/oder Acrylsäure und Alkylmethacrylaten und/oder Alkylacrylaten in wäßrigem Medium. Diese Beschichtungsmittel können aus wäßriger Phase appliziert werden.

Beschichtungsmittel auf der Basis von Polyacrylatdispersionen, die aus organischer Phase appliziert werden, sind auch aus japanischen Offenlegungsschriften bekannt:

Chemical Abstracts, Vol 95 (1981), Seite 84, Referat 95: 63819 f offenbart in verdünntem wäßrigen Ammoniak lösliche Beschichtungsmittel, erhalten durch Copolymerisation von Styrol und Alkylmethacrylaten und/oder Alkylacrylaten mit Methacrylsäure und/oder Acrylsäure in Wasser oder wasserhaltigen Alkoholen, die nach der Copolymerisation aus ammoniakalischer Phase appliziert werden.

Chemical Abstracts, Vol 88 (1978), Seite 80, Referat 88: 106 923 k beschreibt in Natronlauge lösliche Beschichtungsmittel, erhalten durch Copolymerisation von Methacrylat und/oder Acrylat und Acrylsäure in wäßriger bzw. organischer Phase.

DE-A-37 34 755 beschreibt wäßrige Polyacrylatdispersionen bzw. Polyacrylatemulsionen als Beschichtungsmittel mit einem nur schwach sauren pH-Wert von 4 bis 6, die dadurch erhalten werden, daß man die Carboxylgruppen tragenden Comonomeren vor der Copolymerisation zu 5 bis 50 Mol-% neutralisiert. Die auf Gegenständen erhaltenen wasserfesten trockenen Filme dieser Beschichtungsmittel können leicht mit alkalischen Mitteln entfernt werden. Durch ihren pH-Wert sind sie entscheidend weniger korrosiv gegenüber den zu schützenden Gegenständen. Von Nachteil ist jedoch die zu geringe Viskosität (zwischen 10 und 11,5 im Ford-Becher, 4 mm-Düse, 20 °C) der Beschichtungsmittel, was zu einem raschen Abfließen, insbesondere an senkrechten und gewinkelten Flächen, führt. Die Folge ist eine ungenügende Schichtbildung durch diese Mittel.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist demgegenüber die Bereitstellung von Produkten, die eine höhere Viskosität besitzen und

damit an senkrechten oder gewinkelten Flächen nicht rasch ablaufen. Des weiteren sollen die Beschichtungsmittel eine genügende Schutzdauer und Reversibilität der Coatings aufweisen. Die Qualität der beschichteten Oberfläche muß zudem erhalten bleiben. Die Mittel müssen leicht entfernbar sein. Die Mittel müssen weiterhin lagerstabil sein und Phasentrennungen müssen unbedingt vermieden werden.

Es wurde nun gefunden, daß geringe Zusätze von Verdickungsmitteln zu Polyacrylatdispersionen oder Polyacrylatemulsionen gemäß der DE-A-37 34 755 die erfindungsgemäße Aufgabe lösen. Des weiteren wurde überraschend eine hohe Lagerstabilität gefunden, was bei Verwendung von Verdickungsmitteln generell als problematisch anzusehen ist.

Die Erfindung betrifft folglich wäßrige Polyacrylatdispersionen oder Polyacrylatemulsionen, erhältlich durch Copolymerisation von wenigstens einem, mindestens eine Carboxylgruppe tragenden Monomer (a), welches vor der Copolymerisation neutralisiert wurde und wenigstens einem anderen hydrophoben Monomer (b) bei erhöhter Temperatur in einem wäßrigen Medium, welches wenigstens einen Emulgator sowie gegebenenfalls übliche Zusatz- und/oder Hilfsmittel enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das so erhaltene Produkt mindestens ein Verdickungsmittel enthält.

Als Verdickungsmittel werden beispielsweise Kelco K 7C 233 (Handelsprodukt der Firma Kelco, Großbritannien, Polysaccharid), Kelco K 1A 112 (Handelsprodukt der Firma Kelco, Großbritannien, Polysaccharid, Rhamsan Gum) oder Natrosol Plus Grad 330 (Handelsprodukt der Firma Aqualon GmbH, Düsseldorf, Hydroxyethylcellulose) oder Gemische aus mindestens zwei dieser Verdickungsmittel eingesetzt. Besonders geeignet sind Gemische aus Kelco K 1A 112 und Natrosol Plus Grad 330. Bei zweikomponentigen Verdickungsmittelgemischen

werden die Komponenten im Gewichtsverhältnis 1 : 2 bis 2 : 1, vorzugsweise 1 : 1, eingesetzt.

Der Anteil des Verdickungsmittels oder Verdickungsmittelgemisches in den erfindungsgemäßen Dispersionen oder Emulsionen beträgt 0,05 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,25 bis 0,1 Gew.-%.

Die Viskositäten der erfindungsgemäßen Polyacrylatdispersionen oder Polyacrylatemulsionen liegen, je nach eingesetzter Menge an Verdickungsmitteln, zwischen 17 und 25 sec (Ford-Becher, 4 mm-Düse, 20 °C). Vorzugsweise werden die Viskositäten auf 20 sec eingestellt.

Bezüglich der Zusammensetzung und Herstellung der Polyacrylatdispersionen oder Polyacrylatemulsionen, die als Ausgangsprodukte für die Polyacrylatdispersionen oder Polyacrylatemulsionen im Sinne der Erfindung dienen - nachfolgend auch Basisdispersionen oder -emulsionen genannt - sei auf die Offenbarung der DE-A-37 34 755 verwiesen. Im einzelnen gilt hierzu das Folgende:

Das Gewichtsverhältnis der Monomerkomponenten von (a) : (b) im Copolymerisat beträgt zwischen 1 : 1 und 1 : 20, vorzugsweise zwischen 22,5 : 77,5 und 10 : 90. Diese Basiskomponenten (a) und (b) liegen zu einem Anteil (a) + (b) zwischen 5 und 55 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 40 Gew.-%, in den Copolymerisaten vor.

Einfluß auf die Eigenschaften dieser Polyacrylatdispersionen oder Polyacrylatemulsionen hat die Tatsache, daß diese Carboxylgruppen tragende Monomere enthalten, die vor der Copolymerisation zu 5 bis 50 Mol-% mit einer Base neutralisiert worden sind. Oberhalb von 50 Mol-% kommt es zu einer vermehrten Koagulatbildung, die sich

nachteilig auf die Polyacrylatdispersionen bzw. Polyacrylatemulsionen und die hieraus erhaltenen Beschichtungsmittel auswirkt. Vorzugsweise wird zu 5 bis 25 Mol%, besonders vorteilhaft zu 10 bis 15 Mol-%, neutralisiert.

Als Neutralisierungsmittel können organische oder anorganische basische Verbindungen verwendet werden. Vorzugsweise wird Ammoniakwasser für die partielle Neutralisation verwendet.

Durch diese partielle Neutralisation der Carboxylgruppen tragenden Monomere (a) vor der Copolymerisation werden Polyacrylatdispersionen oder Polyacrylatemulsionen erhalten, die pH-Werte von 4 bis 6, vorzugsweise von 4,5 bis 5,7, aufweisen. Polyacrylatdispersionen oder Polyacrylatemulsionen mit derart schwach sauren pH-Werten können somit auch bei korrosionsgefährdeten Gegenständen verwendet werden.

Geeignete, eine Carboxylgruppe tragende Monomere (a) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Fumarsäure, Maleinsäure oder in der Polymerisationstechnik übliche Derivate dieser Säuren, beispielsweise Halogenacrylsäuren, wie etwa  $\alpha$ -Chloracrylsäure, oder Anhydride oder Halbester der genannten Dicarbonsäuren. Diese können allein oder in Kombination mit anderen Carboxylgruppen tragenden Monomeren verwendet werden. Bevorzugt sind Methacrylsäure und/oder Acrylsäure.

Geeignete hydrophobe Monomere (b) sind solche, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Alkyl-acrylate, Alkyl-methacrylate, Hydroxyalkyl-acrylate, Hydroxyalkyl-methacrylate, Vinylether, Vinylester, Vinylaromaten (z.B. Styrol) und ungesättigter Nitrile (z.B. Acrylnitril). Bevorzugt sind hydrophobe Monomere, ausgewählt aus der

Gruppe der Alkyl-acrylate, Alkyl-methacrylate, Hydroxyalkyl-acrylate, Hydroxyalkyl-methacrylate, Styrol und Acrylnitril.

Als geeignete Emulgatoren können anionische Emulgatoren, insbesondere ein Alkoholethoxysulfat oder ein Alkylphenoethoxysulfat oder deren Gemische verwendet werden, die in einem Anteil von 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2 Gew.-%, eingesetzt werden.

Als übliche Hilfs- und/oder Zusatzstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung werden Radikalinitiatoren, beispielsweise wasserlösliche Salze der Peroxydischwefelsäure, sowie ferner Farbstoffe, Pigmente und/oder Stabilisatoren (UV-Absorber) verstanden.

Bei den Polyacrylatdispersionen oder Polyacrylatemulsionen wird die Copolymerisation gemäß der DE-A-37 34 755 so durchgeführt, daß, soweit die Monomeren zu (a) und zu (b) miteinander mischbar sind, man diese gemischt und zusammen in die den Emulgator sowie gegebenenfalls die üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffe enthaltende Reaktionsmischung zutropft und, soweit (a) und (b) nicht miteinander mischbar sind, man diese getrennt parallel zutropft.

Die Umsetzungstemperatur für die Copolymerisation kann zwischen 40 und 100 °C liegen.

Die Erfindung betrifft außerdem Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen wäßrigen Polyacrylatdispersionen oder Polyacrylatemulsionen.

Das Beschichtungsmittel, d.h. die Polyacrylatdispersionen oder -emulsionen im Sinne der Erfindung, wird dadurch hergestellt, daß eine 25 bis 35 Gew.-%ige Polyacrylatdispersion oder Polyacrylatemulsion gemäß DE-A-37 34 755 in eine wäßrige Suspension eines

Verdickungsmittels oder Verdickungsmittelgemisches, die - bezogen auf die einzusetzende Polyacrylatdispersion oder -emulsion - 5 bis 15 Gew.-% Wasser enthält, unter Rühren für einen Zeitraum von 5 bis 10 min bei 2000 bis 4000 U/min eingerührt wird, wobei die Suspension des Verdickungsmittels oder Verdickungsmittelgemisches zuvor, gegebenenfalls unter Zusatz von üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffen, bei 8000 bis 12000 U/min für einen Zeitraum von 10 bis 15 min gerührt wurde.

In einer besonderen Ausführungsform wird die wäßrige Suspension des Verdickungsmittels, welche gegebenenfalls Hilfs- und/oder Zusatzstoffe enthalten kann, für den angegebenen Zeitraum bei 10000 U/min gerührt, bevor die Basisdispersion oder Basisemulsion bei 3000 U/min eingerührt wird. Des weiteren ist bevorzugt eine 30 Gew.-%ige wäßrige Polyacrylatdispersion oder Polyacrylatemulsion als Basisdispersion oder -emulsion einzusetzen. Die Suspension des Verdickungsmittels enthält vorzugsweise 10 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Polyacrylatdispersion oder Polyacrylatemulsion.

Schließlich betrifft die Erfindung die Verwendung von wäßrigen Polyacrylatdispersionen oder Polyacrylatemulsionen im Sinne der Erfindung als Beschichtungsmittel zum temporären Schutz von harten Oberflächen, insbesondere von metallischen und/oder lackierten Oberflächen, wie Autokarosserien und sonstigen Gegenständen, die in freier Atmosphäre gelagert werden, gegen klimatische und/ oder mechanische Einflüsse. Die Coating-Eigenschaften der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel hinsichtlich Beständigkeit, Reversibilität und Erhalt der Lackqualität sind ausgezeichnet (vgl. insbesondere Xeno-Test).

Die erfindungsgemäßen Polyacrylatdispersionen oder Polyacrylatemulsionen werden im folgenden durch Herstellungsbeispiele und Anwendungsbeispiele erläutert.

Allgemeine Vorschriften zur Herstellung der Basisdispersionen oder -emulsionen

A) Wenn die teilneutralisierten Carboxylgruppen tragenden Monomeren bei Raumtemperatur in der Mischung der restlichen Monomeren löslich sind, kann mit nur einem Monomerezulauf gearbeitet werden:

In einem Reaktionsgefäß, das ca. 150 Volumenteile faßt und mit Rückflußkühler, Rührwerk und Zudosiergefäß versehen ist, werden 67,7 Gew.-Teile Wasser, 2 Gew.-Teile einer 30 %igen wäßrigen Lösung eines üblichen Ethersulfatemulgators (z.B. Disponil<sup>R</sup> AES 60, Handelsprodukt der Firma HENKEL KGaA, Düsseldorf) und 0,3 Gew.-Teile Ammoniumperoxidisulfat auf 80 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur werden innerhalb von zwei Stunden 30 Gew.-Teile einer Monomerenmischung, deren Carboxylgruppen tragende Anteile mit 25 %igem Ammoniak zu 15 % neutralisiert wurden, gleichmäßig zugetropft. Nach Erkalten des Ansatzes wird das in einer Menge von 0,03 bis 0,5 Gew.-Teilen gebildete Koagulat über einen Filtersiebbeutel der Maschenweite 80 bis 250 µm abgetrennt.

B) Generell kann auch mit mehr als einem Zulauf gearbeitet werden. Dies empfiehlt sich insbesondere dann, wenn die teilneutralisierten Carboxylgruppen tragenden Monomeren in der Mischung der übrigen Monomeren unlöslich sind:

In einem Reaktionsgefäß, das ca. 150 Volumenteile faßt und mit Rückflußkühler, Rührwerk und zwei Dosiergefäßen versehen ist, werden 67,7 Gew.-Teile Wasser, 2 Gew.-Teile einer 30 %igen wäßrigen

Lösung eines üblichen Ethersulfatemulgators (z.B. Disponil<sup>R</sup> AES 60) und 0,3 Gew.-Teile Ammoniumperoxidisulfat vorgelegt und auf 80 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur werden innerhalb von 2 Stunden 30 Gew.-Teile einer Mischung der Carboxylgruppen freien Monomeren und der zu 6,5 bis 17 % (s. Tabelle) mit 25 %igem Ammoniak neutralisierten carboxylgruppentragenden Monomeren (evtl. gelöst in einer geringen Menge Wasser, die erforderlichenfalls vom Wasser in der Vorlagemischung eingespart wurde) parallel zugetropft. Es wird 30 Minuten bei 80 °C nachgerührt. Nach Erkalten des Ansatzes wird das in einer Menge von 0,03 bis 1,5 Gew.-Teilen gebildete Koagulat über einen Filtersiebbeutel der Maschenweite 80 bis 250 µm abgetrennt.

In der Tabelle werden für die Monomere folgende Abkürzungen verwendet:

AS = Acrylsäure;	EMA = Ethylmethacrylat;
MAS = Methacrylsäure;	MA = Methylacrylat;
BuA = n-Butylacrylat;	MMA = Methylmethacrylat.
EA = Ethylacrylat;	

T a b e l l e: Einzelbeispiele für Basisdispersionen oder -emulsionen

Monomerbaustein Zusammensetzung (Gew.-%)	Polymerisations- methode	Neutralisa- tionsgrad der eingesetzten Monomersäure	pH-Wert vor der Poly- merisation <sup>1)</sup>	pH-Wert nach der Polyme- ri- sation
56 BuA; 21,5 MMA; 15 AS; 7,5 MAS				4,5
63 EA;25 EMA;12 AS	A	15 %	3 - 3,5	4,7
87 EA;13 MAS				5,7
79 EA;8 Styrol;13 MAS		15 %	4,0	5,5
78 MA;12 MMA;10 MAS	B	6,5 %	3,5	5,2
50 EA;30 MMA;20 AS		17 %	3,5	4,5

1) gewonnen an einer separat hergestellten Monomerenemulsion in Fall A (die Meßwerte der Monomerenemulsionen streuen etwas) bzw. an einer ca. 50 %igen wäßrigen Lösung der teilneutralisierten Carboxylgruppen tragenden Komponenten in Fall B.

### Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen oder Emulsionen

Es werden ca. 10 % vollentsalztes Wasser, bezogen auf die einzusetzende 30 %ige Basisdispersion (nach A oder B) vorgelegt, gegebenenfalls die notwendige Menge an UV-Absorber unter leichtem Rühren in das Wasser eingerührt, das Verdickungsmittel oder Verdickungsmittelgemisch unter starkem Rühren (ca. 10000 U/min) in einer Zeit von 10 bis 15 Minuten eingerührt und schließlich die 30 %ige Polyacrylatdispersion innerhalb von etwa 5 Minuten unter Rühren (ca. 3000 U/min) zugegeben. Der pH-Wert der Dispersionen bzw. Emulsionen ändert sich nach dem Vermischen mit dem Verdickungsmittel nicht oder nur innerhalb der Meßgenauigkeit.

### Beispiel:

Herstellung eines ca. 20 %igen Endprodukts mit einer Viskosität von ca. 20 sec (Ford-Becher, 4 mm Düse bei Raumtemperatur).

### Durchführung

Die ca. 30 %ige Polyacrylatdispersion (nach A oder B) wird auf ca. 20 % eingestellt nach der Formel:

66,0 % der 30 %igen Dispersion  
32,9 % vollentsalztes Wasser  
Rest Zusätze

In das vorgelegte vollentsalzte Wasser werden mittels Rührwerk (Dispermat CV, Firma Getzmann, Reichshof) bei Raumtemperatur folgende Zusätze eingearbeitet:

1) gegebenenfalls

0,4 % wasserlöslicher UV-Absorber

(Uvinul DS 49: 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethylethoxybenzophenon-5,5'-dinatriumsulfonat, Fa. BASF, Ludwigshafen)

ca. 1 min

1000 Touren

2) 0,1 % Eindicker

Kelco K1A 112

(Rhamsan Gum, Firma Kelco International Ltd., GB, London)

ca. 10 min

10000 Touren

3) 0,1 % Eindicker

Natrosol plus, Grade 330

(Hydroxyethylcellulose, Firma Aqualon GmbH, Düsseldorf)

ca. 10 min

10000 Touren

4) gegebenenfalls

0,5 % Verlaufsverbesserer

Disponil SUS IC8

(Diisooctylsulfosuccinat, Na-Salz, Firma Henkel KGaA, Düsseldorf)

ca. 2000 Touren

3 min

In die homogene zähflüssige Vorlage wird die berechnete ca. 30 %ige Polyacrylatdispersions-Menge unter Rühren bei ca. 3000 Touren langsam zudosiert; Rührzeit nach Zugabe: ca. 15 min. Falls gewünscht, kann das aufbereitete ca. 20 %ige Beschichtungsmittel gegebenenfalls durch ein E-D-Schnellsieb (Maschenweite grob, 1000 µm) in einen PE-Vorratskanister filtriert werden.

Da die eingearbeiteten Verdicker weiterreagieren, sollten die ersten Viskositätsmessungen nicht vor 48 Stunden nach Herstellung der Ware durchgeführt werden.

### Produktspezifikation

20 %ige weiße, leicht gelbliche Dispersion mit einer Viskosität von 20 sec, gemessen im Ford-Becher, 4mm-Düse, bei 20 °C.

### Einzelbeispiele für erfindungsgemäße Produkte

#### Polyacrylatdispersion 1

##### a) Zusammensetzung

	Gew.-%
Ethylacrylat	14
Acrylsäure	2
Ethylmethacrylat	4
Uvinul DS 49	0,4
Kelco K 1A 112	0,15
Natrosol Plus, Grade 330	0,15
Disponil SUS IC8	0,5
Kondenswasser	78,8

##### b) Eigenschaften

pH-Wert (Glaselektrode, pH-Papier):	5,0 +/- 0,2
Dichte:	1,035 g/ml +/- 0,002
CSB-Wert*1	
(Dr. Lange-Küvettenmethode):	357 mg O <sub>2</sub> /g

16

Viskosität (Ford-Becher, 4 mm-Düse, 20 °C):	ca. 20 sec
Flammpunkt (Abel Pensky):	> 100 °C
Frostbeständigkeit:	bis -5 °C

\*1: chemischer Sauerstoffbedarf (dient zur Bestimmung der im Wasser enthaltenen, chemisch oxidierbaren organischen Stoffe).

### Polyacrylatdispersion 2

a) Zusammensetzung	Gew.-%
Ethylacrylat	8
Acrylsäure	4
Butylmethacrylat	8
Uvinul DS 49	0,4
Kelco K 7C 233	0,1
Natrosol Plus, Grade 330	0,1
Kondenswasser	79,4

### b) Eigenschaften

pH-Wert (Glaselektrode, pH-Papier):	5,8 +/- 0,2
Dichte:	1,035 g/ml +/- 0,002
CSB-Wert	
(Dr. Lange-Küvettenmethode):	380 mg O <sub>2</sub> /g
Viskosität (Ford-Becher, 4 mm-Düse, 20 °C):	ca. 20 sec
Flammpunkt (Abel Pensky):	> 100 °C
Frostbeständigkeit:	bis -5 °C

### Anwendungsbeispiele für die erfindungsgemäßen Polyacrylatdispersionen

Beschichtung bei Raumtemperatur

- a) Glasplatte: Schichtdicke: 10 - 20  $\mu\text{m}$   
 b) Stahlblech, lackiert: Schichtdicke: 10 - 20  $\mu\text{m}$   
 (Renault-Prüflack rot 97719)  
 Applikation mit Pinsel bzw. Sprühpistole

Flächen-Benetzung bei Raumtemperatur

- a) Glasplatte: gut  
 b) Stahlblech, lackiert: gut  
 (Renault-Prüflack rot 97719)

Trocknung der applizierten Beschichtung

bei Raumtemperatur

- a) Glasplatte: 20 - 25 min  
 b) Stahlblech, lackiert 20 - 25 min  
 (Renault-Prüflack rot 97719)

Wasserbenetzbarkeit des applizierten Beschichtungs-Films bei Raumtemperatur

Testkörper aus Glas bzw. Stahl werden in ein mit destilliertem Wasser gefülltes Becherglas gestellt, so daß der zu prüfende Beschichtungs-Film während der gesamten Prüfzeit mit Wasser bedeckt ist.

- a) nach 30 min Film schwach weiß

Zur Filmbeständigkeit siehe Xeno-Test. Filme werden nach Trocknung bei Raumtemperatur wieder transparent (Reversibilität der Beschichtung).

UV-Test

Die mit der Beschichtung applizierten Testkörper werden für einen Zeitraum von 16 Stunden in einem Umluft-Trockenschrank bei +80 °C getrocknet. Anschließend erfolgt eine UV-Bestrahlung der Beschichtung: 6 Stunden bei ca. 80 °C mit Philipps-Lampe H P L R 400, Abstand der Lichtquelle vom Objekt ca. 39 cm.

Verhalten der applizierten Beschichtungs-Filme nach Wärmebehandlung unter den vorstehend angegebenen Bedingungen:

- |                              |             |
|------------------------------|-------------|
| a) Glasplatte:               | harter Film |
| b) Stahlblech, lackiert:     | harter Film |
| (Renault-Prüflack rot 97719) |             |

Wetterechtheitsprüfung der Beschichtungen auf Autolack-Systemen gemäß Xeno-Test 1200:

Parameter:

Filter-System:	3 Suprax Schalen	
Versuchsdauer:	450 Stunden-Wendelauf der Probenkörper	
Bestrahlungsstärke UV:	63 W/m <sup>2</sup>	
(300 - 400 nm)		
Bestrahlungsstärke Global:	632 W/m <sup>2</sup>	
(300 - 800 nm)		
Schwarztafel-Temperatur:	min 38 °C	max. 68 °C
Probenraum-Temperatur:	min 38 °C	max. 47 °C
Probenraum-Feuchte:	min 70 %	max. 100 %

Durchführung:

mit Renault-Prüflack rot 97719 und mit Polyacrylatdispersion 1 bzw. Polyacrylatdispersion 2 beschichtete Stahlprüfkörper werden im Xenotest 1200 unter den oben angegebenen Bedingungen einem Takt von

17 min UV-Bestrahlung

3 min Wasserberieselung (vollentsalztes Wasser)

unterworfen, wobei die UV-Bestrahlung über die gesamte Versuchsdauer aufrecht erhalten wird.

Wertetabelle (Xenotest 1200)

Prüfkörper (Stahlblech lackiert; Renault-Prüf- lack rot 97719) be- schichtet mit	Glanz vor Test, 20°C abs.	Glanz nach Test, 20°C abs.	Glanzver- lust (%)
Polyacrylatdispersion 1	74	66	11
Polyacrylatdispersion 2	74	69	7
Blindmuster	74	63	15
(Handelsware der Fa. SPCA mit der Bezeichnung Protex, auf der Basis organischer Lösungsmittel)	74	63	15

Ergebnis der Anwendungstests als Beschichtungsmittel:

Die erfindungsgemäßen Polyacrylatdispersionen zeigen in der vorliegenden verdickten Konsistenz eine gute Flächenbenetzbarkeit von Stahl und Glas auch auf senkrechten und gewinkelten Flächen, trocknen innerhalb kurzer Zeit zu einem transparenten und harten Schutzfilm und lassen sich mittels praxiserprobter Beschichtungs-Entfernungs-Lösungen gemäß EP-A-0 124 849 wieder entfernen.

Entfernbarkeit der Beschichtungen:

Applikation des Mittels zur Entfernung der Beschichtung gemäß EP-A-0 124 849 mittels Pinsel oder Sprühpistole:

Einwirkzeit des Mittels: 3 - 5 min. Anschließend erfolgt Abspülen der gelösten Beschichtung mit Wasser (Handdusche).

- |   |  |
|---|--|
| a) Glasplatte:  | In beiden Fällen wurden die Beschichtungen nach der angegebenen Einwirkzeit vollständig mit Wasser entfernt. |
| b) Stahlblech, lackiert:<br>(Renault-Prüflack rot<br>97719) |  |

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Wäßrige Polyacrylatdispersionen oder Polyacrylatemulsionen, erhältlich durch Copolymerisation von wenigstens einem, mindestens eine Carboxylgruppe tragenden Monomer (a), welches vor der Copolymerisation neutralisiert wurde und wenigstens einem anderen hydrophoben Monomer (b) bei erhöhter Temperatur in einem wäßrigen Medium, welches wenigstens einen Emulgator sowie gegebenenfalls übliche Zusatz- und/oder Hilfsmittel enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das so erhaltene Produkt mindestens ein Verdickungsmittel enthält.
2. Dispersionen oder Emulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Verdickungsmittel Polysaccharide oder Hydroxyethylcellulose oder Gemische daraus eingesetzt werden.
3. Dispersionen oder Emulsionen nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß 0,05 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,25 bis 0,1 Gew.-%, mindestens eines Verdickungsmittels enthalten sind.
4. Dispersionen oder Emulsionen nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer (a) zu 5 bis 50 Mol-%, vorzugsweise zu 5 bis 25 Mol-%, neutralisiert wurde.
5. Dispersionen oder Emulsionen nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von (a) : (b) zwischen 1 : 20 und 1 : 1 und die Summe von (a) und (b) zwischen 5 und 55 Gew.-% liegt.

6. Dispersionen oder Emulsionen nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Emulgators zwischen 0,05 und 5 Gew.-% beträgt.

7. Dispersionen oder Emulsionen nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen pH-Wert von 4 bis 6, vorzugsweise von 4,5 bis 5,7, aufweisen.

8. Dispersionen oder Emulsionen nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Carboxylgruppen tragende Monomere (a) ausgewählt ist aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, deren Gemische oder in der Polymerisationstechnik üblicher Derivate dieser Säuren.

9. Dispersionen oder Emulsionen nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobe Monomere (b) ausgewählt ist aus der Gruppe der Alkyl-acrylate, Alkyl-methacrylate, Hydroxyalkyl-acrylate, Hydroxyalkyl-methacrylate, Vinylether, Vinylester, Vinylaromaten und ungesättigter Nitrile.

10. Dispersionen oder Emulsionen nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Emulgator einen anionischen Emulgator, insbesondere ein Alkoholethoxysulfat und/oder Alkylphenoethoxysulfat, verwendet.

11. Dispersionen oder Emulsionen nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß deren Viskosität zwischen 17 und 25 sec, vorzugsweise bei 20 sec, (Ford-Becher, 4 mm-Düse, 20 °C) liegt.

12. Verfahren zur Herstellung wäßriger Beschichtungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß eine 25 bis 35 Gew.-%ige Polyacrylatdispersion

oder Polyacrylatemulsion in eine wäßrige Suspension eines Verdickungsmittels oder Verdickungsmittelgemisches, die - bezogen auf die einzusetzende Polyacrylatdispersion oder -emulsion - 5 bis 15 Gew.-% Wasser enthält, unter Rühren für einen Zeitraum von 5 bis 10 min bei 2000 bis 4000 U/min eingerührt wird, wobei die Suspension des Verdickungsmittels oder Verdickungsmittelgemisches zuvor, gegebenenfalls unter Zusatz von üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffen, bei 8000 bis 12000 U/min für einen Zeitraum von 10 bis 15 min gerührt wurde.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die einzusetzende Polyacrylatdispersion oder Polyacrylatemulsion 30 Gew.-%ig ist.

14. Verfahren nach Ansprüchen 12 und 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Suspension des Verdickungsmittels 10 Gew.-% Wasser, bezogen auf die einzusetzende Polyacrylatdispersion oder Polyacrylatemulsion, enthält.

15. Verfahren nach Ansprüchen 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdickungsmittel, gegebenenfalls unter Zusatz von üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffen bei 10000 U/min gerührt wird.

16. Verfahren nach Ansprüchen 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Einrühren der Polyacrylatdispersion oder Polyacrylatemulsion in die Suspension des Verdickungsmittels bei 3000 U/min erfolgt.

17. Verwendung der wäßrigen Polyacrylatdispersionen oder Polyacrylatemulsionen nach den Ansprüchen 1 bis 11 zum temporären Schutz harter Oberflächen, insbesondere von metallischen und/oder

lackierten Oberflächen, gegen klimatische und/oder mechanische Einflüsse.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/00536

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) *				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC				
IPC <sup>5</sup> C 08 F 220/12, C 08 L 33/06, C 09 D 5/00, 133/04				
II. FIELDS SEARCHED				
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>				
Classification System	Classification Symbols			
IPC <sup>5</sup>	C 08 F; C 08 L; C 09 D			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>				
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup>				
Category *	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>		
Y	EP, A2, 0115694 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC.) 15 August 1984, see page 7, line 13- line 17, abstract ---	1-17		
Y	EP, A2, 0162611 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 27 November 1985, see page 7, line 19 - line 22, claims 1-2 ---	1-17		
Y	EP, A2, 0311906 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 19 April 1989, see abstract ---	1-17		
Y	EP, A2, 0346097 (UNILEVER PLC) 13 December see claims 1, 18 ---	1-17		
P,X	EP, A1, 0369581 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 23 May 1990, see page 4, line 49- line 58, claim 1 ---	1-17		
./.				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
<p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>			
IV. CERTIFICATION				
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report		
13 June 1991 (13.06.91)		25 June 1991 (25.06.91)		
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer		
European Patent Office				

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
P,X	EP, A1, 0402085 (NIPPON OIL CO.LTD.) 12 December 1990, see page 4, line 37 - page 58, abstract ---	1-17
Y	WO, A1, 9001051 (ASHLAND OIL, INC.) 8 February 1990, see claim 1 ---	1-17
Y	GB, A, 1196833 (CENTRE TECHNIQUE DU CUIR) 1 July 1970, see the whole document ----- °	1-17

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.PCT/EP 91/00536**

SA 45754

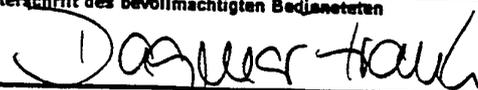
This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 30/04/91. The European Patent office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A2- 0115694	15/08/84	AU-B- 566748	29/10/87
		AU-D- 2299683	19/07/84
		CA-A- 1236609	10/05/88
		DE-A- 3378587	05/01/89
		FR-A- 2539138	13/07/84
		GB-A-B- 2136821	26/09/84
		JP-A- 59136360	04/08/84
		US-A- 4562226	31/12/85
EP-A2- 0162611	27/11/85	AU-B- 573819	23/06/88
		AU-D- 4189685	21/11/85
		CA-A- 1261525	26/09/89
		GB-A-B- 2158831	20/11/85
		JP-A- 60255865	17/12/85
EP-A2- 0311906	19/04/89	DE-A- 3734755	03/05/89
		JP-A- 1146967	08/06/89
EP-A2- 0346097	13/12/89	AU-D- 3606589	14/12/89
		JP-A- 2058589	27/02/90
EP-A1- 0369581	23/05/90	AU-D- 4254389	26/04/90
		GB-A- 2223761	18/04/90
		JP-A- 2151667	11/06/90
		GB-A- 2231876	28/11/90

For more details about this annex : see Official Journal of the European patent Office, No. 12/82

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 91/00536

<b>I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl.5 C 08 F 220/12, C 08 L 33/06, C 09 D 5/00, 133/04		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl.5	C 08 F; C 08 L; C 09 D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup></b>		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
Y	EP, A2, 0115694 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC.) 15 August 1984, siehe Seite 7, Zeile 13 - Zeile 17, Zusammenfassung	1-17
	--	
Y	EP, A2, 0162611 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 27 November 1985, siehe Seite 7, Zeile 19 - Zeile 22, Ansprüche 1-2	1-17
	--	
Y	EP, A2, 0311906 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 19 April 1989, siehe Zusammenfassung	1-17
	--	
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
13. Juni 1991	25. 06. 91	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt	 Mme Dagmar Traub	

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP, A2, 0346097 (UNILEVER PLC) 13 Dezember 1989, siehe Ansprüche 1,18  --	1-17
P,X	EP, A1, 0369581 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 23 Mai 1990, siehe Seite 4, Zeile 49 - Zeile 58, Anspruch 1  --	1-17
P,X	EP, A1, 0402085 (NIPPON OIL CO.LTD.) 12 Dezember 1990, siehe Seite 4, Zeile 37 - Zeile 58, Zusammenfassung  --	1-17
Y	WO, A1, 9001051 (ASHLAND OIL, INC.) 8 Februar 1990, siehe Anspruch 1  --	1-17
Y	GB, A, 1196833 (CENTRE TECHNIQUE DU CUIR) 1 Juli 1970, siehe Dokument insgesamt  --  -----	1-17

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.PCT/EP 91/00536**

SA 45754

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 30/04/91  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A2- 0115694	15/08/84	AU-B- 566748	29/10/87
		AU-D- 2299683	19/07/84
		CA-A- 1236609	10/05/88
		DE-A- 3378587	05/01/89
		FR-A- 2539138	13/07/84
		GB-A-B- 2136821	26/09/84
		JP-A- 59136360	04/08/84
		US-A- 4562226	31/12/85
EP-A2- 0162611	27/11/85	AU-B- 573819	23/06/88
		AU-D- 4189685	21/11/85
		CA-A- 1261525	26/09/89
		GB-A-B- 2158831	20/11/85
		JP-A- 60255865	17/12/85
EP-A2- 0311906	19/04/89	DE-A- 3734755	03/05/89
		JP-A- 1146967	08/06/89
EP-A2- 0346097	13/12/89	AU-D- 3606589	14/12/89
		JP-A- 2058589	27/02/90
EP-A1- 0369581	23/05/90	AU-D- 4254389	26/04/90
		GB-A- 2223761	18/04/90
		JP-A- 2151667	11/06/90
		GB-A- 2231876	28/11/90

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82