

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
20. Dezember 2012 (20.12.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/171833 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/32 (2006.01) *C08G 18/81* (2006.01)
C08G 18/34 (2006.01) *C09D 175/16* (2006.01)
C08G 18/78 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/060644

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Juni 2012 (06.06.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
11169838.7 14. Juni 2011 (14.06.2011) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHWALM, Reinhold**
[DE/DE]; Am Hüttenwingert 6, 67157 Wachenheim (DE).
ROLLER, Sebastian [DE/DE]; Max-Joseph-Str. 20,
68167 Mannheim (DE). **THÜRY, Peter** [DE/DE];
Pragerstr. 23, 67069 Ludwigshafen (DE). **BURKHARDT,**
Uwe [DE/DE]; von-der-Tann-Straße 32, 67063
Ludwigshafen (DE). **BERGER, Sebastian** [DE/DE];
Raiffeisenstraße 9, 67240 Bobenheim-Roxheim (DE).
NEUMANN, Susanne [DE/DE]; Alois-Gruber-Weg 49,
67346 Speyer (DE).

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

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: RADIATION-CURABLE AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSIONS

(54) Bezeichnung : STRAHLUNGSHÄRTBARE WÄSSRIGE POLYURETHANDISPERSIONEN

(57) Abstract: The present invention relates to polyurethane dispersions curable with UV radiation, to a process for preparation thereof and to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft mit UV-Strahlung härtbare Polyurethandispersionen, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.



WO 2012/171833 A1

Strahlungshärtbare wässrige Polyurethandispersionen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft mit UV-Strahlung härtbare, wässrige Polyurethandispersionen, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

Strahlungshärtbare Polyurethane sind zur Beschichtung von Holzwerkstoffen, z.B. in der Möbelindustrie, weit verbreitet. Neben Anforderungen wie hoher Härte müssen
10 Beschichtungen in der Möbelindustrie vor allem die Holzstruktur betonen, ein Effekt, der als "Anfeuerung" bezeichnet wird.

Wasserdispergierbare, strahlenhärtbare Polyurethane sind z.B. bekannt aus EP 753531, in der Urethanacrylate auf Basis von Polyesteracrylaten hergestellt werden, und EP 942022, in der Urethanacrylate auf Basis von acrylatgruppenhaltigen Präpolymeren hergestellt werden. Die dort beschriebenen Polyurethanacrylat-Dispersio-
15 sionen zeigen nur eine unzureichende Betonung der Holzstruktur auf.

Insbesondere die Beispiele gemäß der EP 753531 zeigen eine schlechte Anfeuerung, wie in der EP 1142947, dort Beispiel A als Vergleichsbeispiel nachgewiesen wird.
20

Wässrige Polyurethan-Dispersionen mit guter Anfeuerung sind z.B. in EP 1142947 beschrieben. Dieser Effekt wird auf den Einbau eines besonderen Monomers (Hydroxypivalinsäure neopentylglykolester) zurückgeführt. Die dort beschriebenen Systeme
25 zeigen zwar deutlich verbesserte Anfeuerungen (Note 2) gegenüber dem Stand der Technik, zeigen jedoch gegenüber dem als Referenz eingesetzten Polyesteracrylat Laromer® PE 55W (Note 0) noch Verbesserungsbedarf.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, mit UV-Strahlung härtbare, in
30 Wasser dispergierte Polyurethane zur Verfügung zu stellen, die auf Holzwerkstoffen gute anwendungstechnische Eigenschaften, insbesondere eine hohe Härte bei gleichzeitig guter Anfeuerung, zeigen. Zur Dispergierung der Polyurethane soll ferner auf gesundheitsschädliche Lösungsmittel, insbesondere N-Methylpyrrolidon (NMP), verzichtet werden.

35

Die Aufgabe wird gelöst durch strahlungshärtbare, in Wasser dispergierte Polyurethane, aufgebaut aus

- 40 a) wenigstens einem aliphatischen Di- oder Polyisocyanat,
b) wenigstens einer Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und mindestens einer radikalisch polymerisierbaren C=C-Doppelbindung,

- c) optional wenigstens einer Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen, die ausgewählt sind unter Hydroxyl-, Mercapto-, primären und/oder sekundären Aminogruppen,
- 5 d) wenigstens einer Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und mindestens einer Säuregruppe,
- e) mindestens einer basischen Verbindung für eine Neutralisation oder Teilneutralisation der Säuregruppen der Verbindungen d),
- 10 f) optional wenigstens einer von b), d) und e) verschiedenen Verbindung, die nur eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe aufweist,
- g) optional wenigstens einem von a) verschiedenen Di- oder Polyisocyanat,
- 15 h) optional weiteren Zusatzstoffen, die ausgewählt sind unter Reaktivverdünnern, Photoinitiatoren und üblichen Lackzusatzstoffen,
- i) Wasser sowie
- 20 k) optional mindestens ein Di- und/oder Polyamin,

wobei der mittlere Durchmesser (z-Mittelwert) der Teilchen, gemessen bei 25 °C mittels dynamischer Lichtstreuung mit dem Malvern® Zetasizer 1000, in der wässrigen

25 Dispersion 30 nm, bevorzugt 25 nm nicht übersteigt und wobei der Anteil der NCO-Gruppen der Komponente g) an den insgesamt eingesetzten NCO-Gruppen aus den Verbindungen a) und g) nicht mehr als 20 mol% beträgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethane, also die Umsetzungsprodukte aus den Aufbaukomponenten a) bis d) sowie gegebenenfalls f) und g) eine Doppelbindungsichte von mindestens 1,5 mol/kg, bevorzugt mindestens 1,8, besonders bevorzugt mindestens 2,0, ganz besonders bevorzugt 2,2 mol/kg auf.

30

In den erfindungsgemäßen Dispersionen werden keine isocyanatgruppenhaltigen Verbindungen eingesetzt, bei denen die Isocyanatgruppen teilweise oder vollständig mit sogenannten Blockierungsmitteln umgesetzt wurden. Unter Blockierungsmitteln werden dabei Verbindungen verstanden, die Isocyanatgruppen in blockierte (verkappte bzw. geschützte) Isocyanatgruppen umwandeln, die dann unterhalb der sogenannten

40 Deblockierungstemperatur nicht die üblichen Reaktionen einer freien Isocyanatgruppe zeigen. Solche erfindungsgemäß nicht eingesetzten Verbindungen mit blockierten Isocyanatgruppen kommen üblicherweise in Dual-Cure-Beschichtungsmitteln zur Anwendung, die über Isocyanatgruppenhärtung endgehärtet werden. Bevorzugt weisen die

erfindungsgemäßen Polyurethandispersionen nach ihrer Herstellung im Wesentlichen keine freien Isocyanatgruppen mehr auf, d.h. in der Regel weniger als 1 Gew.-% NCO, bevorzugt weniger als 0,75, besonders bevorzugt weniger als 0,66 und ganz besonders bevorzugt weniger als 0,3 Gew.-% NCO (berechnet mit einem Molgewicht von
5 42 g/mol).

Komponente a)

Bei der Komponente a) handelt es sich um wenigstens ein, beispielsweise ein bis drei,
10 bevorzugt ein bis zwei und besonders bevorzugt genau ein aliphatisches Di- oder Polyisocyanat.

Aliphatische Isocyanate sind solche, die ausschließlich Isocyanatgruppen aufweisen, die an solche Kohlenstoffatome gebunden sind, die Bestandteil gerader oder verzweigter, acyclischer Ketten sind, bevorzugt solche, die ausschließlich Isocyanatgruppen aufweisen, die an gerade oder verzweigte, acyclische Ketten gebunden sind und besonders bevorzugt solche, die ausschließlich an gerade oder verzweigte, acyclische Kohlenwasserstoffketten gebundene Isocyanatgruppen aufweisen.
15

Bei den aliphatischen Diisocyanaten oder Polyisocyanaten handelt es sich bevorzugt um Isocyanate mit 4 bis 20 C-Atomen. Beispiele für übliche Diisocyanate sind 1,4-Tetramethyldiisocyanat, 1,5-Pentamethyldiisocyanat, 1,6-Hexamethyldiisocyanat, 2-Methyl-1,5-diisocyanatopentan, 1,8-Octamethyldiisocyanat, 1,10-Decamethyldiisocyanat, 1,12-Dodecamethyldiisocyanat, 1,14-Tetradecamethyldiisocyanat,
20 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexandiisocyanat, 1,3-Bis(1-isocyanato-1-methylethyl)benzol (m-TMXDI), sowie Derivate des Lysindiisocyanats. Es können Gemische der genannten Diisocyanate vorliegen.
25

Bevorzugt sind 1,6-Hexamethyldiisocyanat und 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexandiisocyanatgemische, besonders bevorzugt ist 1,6-Hexamethyldiisocyanat.
30

Es können auch Gemische der genannten Diisocyanate vorliegen.

2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexandiisocyanat liegen beispielsweise als Gemisch vor im Verhältnis 1,5:1 bis 1:1,5, bevorzugt 1,2:1 – 1:1,2, besonders bevorzugt 1,1:1 – 1:1,1 und ganz besonders bevorzugt 1:1.
35

Bei den Polyisocyanaten kann es sich um monomere Isocyanate mit mehr als zwei Isocyanatgruppen handeln oder um Oligomere der oben genannten Diisocyanate.

Ein Beispiel für ersteres sind Triisocyanatononan (4-Isocyanatomethyl-1, 8-octandiisocyanat) oder 2'-Isocyanatoethyl-(2,6-diisocyanatohexanoat).
40

Beispiele für letztere sind Isocyanurat-, Biuret-, Uretdion-, Allophanat-, Iminooxadiazin- und/oder Carbodiimidgruppen haltige Oligomere, die durch Oligomerisation mindestens eines, bevorzugt genau eines oben genannten Diisocyanate erhältlich sind, besonders bevorzugt durch Umsetzung von 1,6-Hexamethyldiisocyanat.

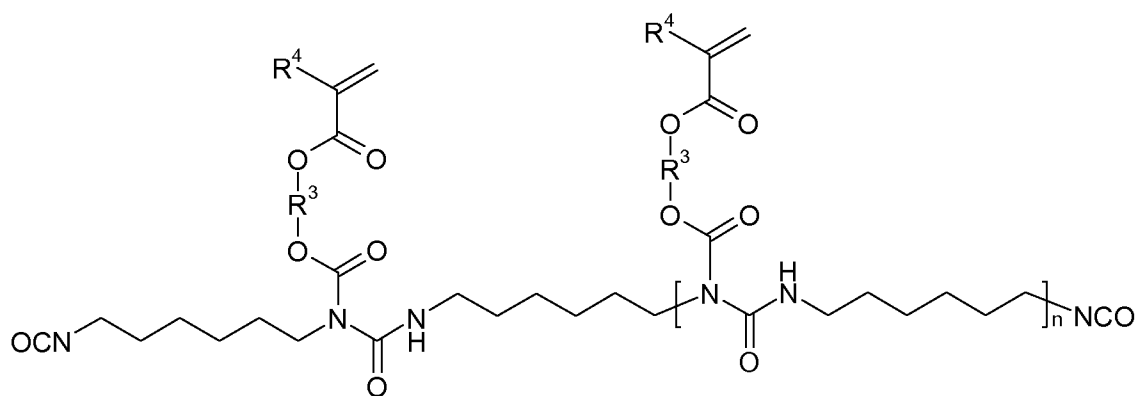
5

Bevorzugte Polyisocyanate sind Isocyanurat-, Uretdion- und/oder Allophanatgruppen haltige Oligomere, besonders bevorzugt Isocyanurat- und/oder Allophanatgruppen haltige Oligomere und in einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der Verbindung a) um ein allophanatgruppenhaltiges Oligomer auf Basis 1,6-Hexamethyldiisocyanat, bei dem 1,6-Hexamethyldiisocyanat mit zumindest einem Teil der Verbindung b) zu einem allophanatgruppenhaltigen Oligomer umgesetzt wird.

Diese Umsetzung ergibt eine Verbindung mit mindestens zwei freien Isocyanatgruppen, mindestens einer Allophanatgruppe und mindestens einer, durch ihre gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe an die Allophanatgruppe gebundene, radikalisch polymerisierbare C=C-Doppelbindung.

Eine derartige Komponente a) enthält einen Gehalt an Allophanatgruppen (berechnet als $C_2N_2HO_3 = 101 \text{ g/mol}$) von 1 bis 35 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 35 Gew.-%. Die erfindungsgemäßen Polyurethane aus den Aufbaukomponenten a) bis d) sowie gegebenenfalls f) und g) enthalten 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 20 Gew.-% Allophanatgruppen. Weiterhin enthält die erfindungsgemäß eingesetzte Komponente a) weniger als 5 Gew.-% Uretdion.

Bevorzugt sind Verbindungen der folgenden Formel



30 worin

R^3 einen zweiwertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen, bevorzugt aliphatischen Rest, bevorzugt Kohlenwasserstoffrest, der 2 bis 12, bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist,

35 R^4 Wasserstoff oder Methyl, bevorzugt Wasserstoff, ist und

n im statistischen Mittel 0 oder eine positive Zahl, bevorzugt Werte von 0 bis 5, besonders bevorzugt 0,5 bis 3 und ganz besonders bevorzugt 1 bis 2 annehmen kann.

5 Beispiele für R³ sind 1,2-Ethylen, 1,1-Dimethyl-1,2-ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 2-Methyl-1,3-propylen, 2-Ethyl-1,3-propylen, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propylen, 2,2-Dimethyl-1,3-propylen, 1,2-Butylen, 1,3-Butylen, 1,4-Butylen, 1,5-Pentylen, 1,6-Hexylen, 2-Ethyl-1,3-hexylen, 1,8-Octylen, 2,4-Diethyl-1,3-octylen oder 1,10-Decylen, bevorzugt 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen oder 1,4-Butylen, besonders bevorzugt 1,2-Ethylen oder 1,2-Propylen und ganz besonders bevorzugt 1,2-Ethylen.

10

Bevorzugt weist diese Komponente einen NCO-Gehalt von 10 bis 18, bevorzugt 12 bis 16 und besonders bevorzugt 13 bis 16 Gew% und ein mittleres Molekulargewicht von 600 bis 1200, bevorzugt 700 bis 1000 und besonders bevorzugt von 700 bis 900 g/mol auf.

15

Deartige Verbindungen sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Laromer® 9000 von der BASF SE, Ludwigshafen, kommerziell erhältlich.

20 Die Herstellung solcher Verbindungen ist bekannt aus WO 00/39183 A1, dort besonders Beispiel 1.1. und Produkte 1 bis 7 aus Tabelle 1.

Komponente b)

25 Bei der Komponente b) handelt es sich um wenigstens eine, bevorzugt ein bis drei, besonders bevorzugt ein oder zwei und ganz besonders bevorzugt genau eine Verbindung mit mindestens einer, beispielsweise ein oder zwei, bevorzugt genau einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und mindestens einer, beispielsweise ein bis drei, bevorzugt ein oder zwei und ganz besonders bevorzugt genau einer radikalisch polymerisierbaren C=C-Doppelbindung.

30

Radikalisch polymerisierbare C=C-Doppelbindungen sind Vinylether-, Acrylat- oder Methacrylatgruppen, bevorzugt Acrylat- oder Methacrylatgruppen, und besonders bevorzugt Acrylatgruppen.

35 Bevorzugte Verbindungen der Komponenten b) sind z. B. die Ester zwei- oder mehrwertiger Alkohole mit α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren und deren Anhydriden, bei denen mindestens eine Hydroxygruppe unumgesetzt bleibt.

40 Als α,β -ethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren und deren Anhydride können z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Crotonsäure, Itaconsäure, etc. eingesetzt werden. Bevorzugt werden Acrylsäure und Methacrylsäure, besonders bevorzugt Acrylsäure eingesetzt.

- Geeignete zwei- oder mehrwertige Alkohole sind z. B. Diole wie Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,1-Dimethylethan-1,2-diol, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-Propandiol, 2-Ethyl-1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-Propandiol, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Dekandiol, 5 Bis-(4-hydroxycyclo-hexan)isopropyliden, Tetramethylcyclobutandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, Cyclooctandiol, Norbornandiol, Pinandiol, Decalindiol, 2-Ethyl-1,3-Hexandiol, 2,4-Di-ethyl-oktan-1,3-diol, Hydrochinon, Bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol B, Bisphenol S, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, 1,1-, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, Tricyclodecandimethanol.
- 10 Geeignete Triole und Polyole weisen z. B. 3 bis 25, bevorzugt 3 bis 18 Kohlenstoffatome auf. Dazu zählen z. B. Trimethylolbutan, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Glycerin, Ditrime-
thylolpropan, Dipentaerythrit, Ditrime-
thylolpropan, Sorbit, Mannit, Diglycerol, Threit, Erythrit, Adonit (Ribit), Arabit (Lyxit), Xylit, Dulcit (Galactit), 15 Maltit oder Isomalt.
- Vorzugsweise sind die Verbindungen der Komponente b) ausgewählt unter 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxybutylacrylat, 3-Hydroxybutylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 20 4-Hydroxybutylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, 3-Hydroxy-2-ethylhexylacrylat, 3-Hydroxy-2-ethylhexylmethacrylat, Trimethylolpropanmono- oder -diacrylat, Pentaerythritdi- oder -triacrylat und Mischungen davon.
- Besonders bevorzugt ist die Verbindung b) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 25 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und Pentaerythrittri-
acrylat, ganz besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat und 2-Hydroxypropylmethacrylat und insbesondere handelt es sich um 2-Hydroxyethylacrylat oder 2-Hydroxyethylmethacrylat.
- 30 Komponente c)
- Bei der optionalen Komponente c) handelt es sich um wenigstens eine Verbindung mit mindestens zwei, beispielsweise 2 bis 4, bevorzugt 2 bis 3 und besonders bevorzugt 35 genau 2 gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen, die ausgewählt sind unter Hydroxyl-, Mercapto-, primären und/oder sekundären Aminogruppen, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxy- und primären Aminogruppen, besonders bevorzugt handelt es sich um Hydroxygruppen.
- 40 Bei den Verbindungen c) handelt es sich um niedermolekulare Verbindungen mit einem Molgewicht unter 500 g/mol, bevorzugt unter 400 g/mol, besonders bevorzugt unter 250 g/mol.

Die niedermolekularen Alkohole c) können aliphatisch oder cycloaliphatisch, bevorzugt aliphatisch sein.

Die Hydroxygruppen können bevorzugt sekundär oder primär, bevorzugt primär sein.

5

Besonders bevorzugt sind Alkohole mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt sind insbesondere hydrolysestabile kurzkettige Diole mit 4 bis 20, bevorzugt 6 bis 12 Kohlenstoffatomen. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei den Verbindungen c) um Alkandiole.

10

Beispiele für Verbindungen c) sind Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,1-Dimethylethan-1,2-diol, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-Propandiol, 2-Ethyl-1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-Propandiol, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Dekandiol, Bis-(4-hydroxycyclohexan)isopropyliden, Tetramethylcyclobutandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, Cyclooctandiol, Norbornandiol, Pinandiol, Decalindiol, 2-Ethyl-1,3-Hexandiol, 2,4-Diethyl-oktan-1,3-diol, Hydrochinon, Bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol B, Bisphenol S, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, 1,1-, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol.

20

Bevorzugt sind Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Neopentylglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, 1,1-, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, besonders bevorzugt sind Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Neopentylglykol, 1,4-Butandiol oder 1,6-Hexandiol.

25

Es werden erfindungsgemäß keine wesentlichen Mengen höhermolekularer Di- oder Polyole mit einem Molgewicht oberhalb von 500 g/mol eingesetzt.

30

Mit "keine wesentlichen Mengen" ist dabei gemeint, daß der Anteil der OH-Gruppen der höhermolekularen Di- oder Polyole an den insgesamt eingesetzten OH-Gruppen aus den Verbindungen b), c), d) und f) nicht mehr als 20 mol%, bevorzugt nicht mehr als 15 mol%, besonders bevorzugt nicht mehr als 10, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 5 und insbesondere 0 mol% beträgt.

35

Die zuvor genannten Komponenten c) können einzeln oder als Gemische eingesetzt werden.

Komponente d)

40

Komponente d) ist wenigstens eine, bevorzugt genau eine Verbindung mit mindestens einer, beispielsweise ein bis 3, bevorzugt ein oder 2, besonders bevorzugt genau zwei

gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und mindestens einer, bevorzugt genau einer Säuregruppe.

- 5 Vorzugsweise sind die Säuregruppen der Verbindungen der Komponente d) ausgewählt unter Carbonsäuregruppen, Sulfonsäuregruppen, Phosphonsäuregruppen und Phosphorsäuregruppen. Bevorzugt sind Carbonsäure- und Sulfonsäuregruppen, besonders bevorzugt sind Carbonsäuregruppen.

- 10 Als Verbindungen d) mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe sowie mindestens einer Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe kommen insbesondere aliphatische Monomercapto-, Monohydroxy- und Monoamino- und Iminocarbonsäuren und entsprechende Sulfonsäuren in Frage wie Mercaptoessigsäure (Thioglykolsäure), Mercaptopropionsäure, Mercaptobernsteinsäure, Hydroxyessigsäure, Hydroxypropion-
15 säure (Milchsäure), Hydroxybernsteinsäure, Hydroxypivalinsäure, Dimethylolpropion- säure, Dimethylolbuttersäure, Hydroxydecansäure, Hydroxydodecansäure, 12- Hydroxy-stearinsäure, N-(2'-Aminoethyl)-3-aminopropionsäure, Hydroxyethansulfonsäure, Hydroxypropansulfonsäure, Mercaptoethansulfonsäure, Mercaptopropansulfonsäure, Aminoethansulfonsäure, Aminopropansulfonsäure, Glycin (Aminoessigsäure), N-Cyclo-hexylaminoethansulfonsäure, N-
20 Cyclohexylaminopropansulfonsäure, oder Iminodiessigsäure.

Bevorzugt sind Dimethylolpropionsäure und Dimethylolbuttersäure, besonders bevorzugt ist Dimethylolpropionsäure.

- 25 Komponente e)

Komponente e) ist mindestens eine basischen Verbindung für eine Neutralisation oder Teilneutralisation der Säuregruppen der Verbindungen d).

- 30 Als basische Verbindungen e) für eine Neutralisation oder Teilneutralisation der Säuregruppen der Verbindungen d) kommen anorganische und organische Basen wie Alkali- und Erdalkalihydroxide, -oxide, -carbonate, -hydrogencarbonate sowie Ammoniak oder primäre, sekundäre oder tert. Amine in Betracht. Bevorzugt ist die Neutralisation oder Teilneutralisation mit Aminen wie mit Ethanolamin oder Diethanolamin und insbeson-
35 dere mit tert. Aminen, wie Triethylamin, Triethanolamin, Dimethylethanolamin oder Diethylethanolamin. Die Mengen an eingeführten chemisch gebundenen Säuregruppen und das Ausmaß der Neutralisation der Säuregruppen (das meist bei 40 bis 100 % der Äquivalenzbasis beträgt) soll vorzugsweise hinreichend sein, um eine Dispergierung der Polyurethane in einem wässrigen Medium sicherzustellen, was dem Fachmann
40 geläufig ist.

Komponente f)

In den erfindungsgemäßen Dispersionen kann als Komponente f) wenigstens eine weitere Verbindung mit einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe eingesetzt werden. Bei dieser Gruppe kann es sich um eine Hydroxyl-, Mercapto-, oder eine primäre oder sekundäre Aminogruppe handeln. Geeignete Verbindungen f) sind die üblichen, dem Fachmann bekannten Verbindungen, die als sogenannte Abstopper zur Herabsetzung der Zahl reaktiver freier Isocyanatgruppen bzw. zur Modifizierung der Polyurethaneigenschaften üblicherweise bei der Polyurethanherstellung eingesetzt werden. Dazu zählen z. B. monofunktionelle Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol etc. Geeignete Komponenten f) sind auch Amine mit einer primären oder sekundären Aminogruppe, wie z. B. Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Diisopropylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Diisopropylamin etc.

15

Komponente g)

In den erfindungsgemäßen Dispersionen kann als optionale Komponenten g) in untergeordneten Mengen wenigstens ein von den Verbindungen der Komponenten a) verschiedenes Polyisocyanat eingesetzt werden. Erfindungsgemäß werden als Komponenten g) keine Polyisocyanate eingesetzt, bei denen die Isocyanatgruppen mit einem Blockierungsmittel umgesetzt wurden.

20

Bevorzugte Verbindungen g) sind Polyisocyanate mit einer NCO-Funktionalität von 2 bis 4,5, besonders bevorzugt 2 bis 3,5. Bevorzugt werden als Komponente g) aliphatische, cycloaliphatische und araliphatische Diisocyanate eingesetzt. Dies können beispielsweise die oben unter a) aufgeführten Diisocyanate sein, sind jedoch von der Verbindung a) verschieden. Bevorzugt sind Verbindungen g), die neben 2 oder mehreren Isocyanatgruppen noch eine Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe der Urethan-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat-, Carbodiimid-, Uretonimin-, Uretidion- und Isocyanuratgruppen aufweisen.

25

30

Bevorzugt handelt es sich bei der Verbindung g) um cycloaliphatische oder aromatische, bevorzugt cycloaliphatische Di- und Polyisocyanate.

35

Cycloaliphatische Isocyanate sind solche, die mindestens eine Isocyanatgruppe aufweisen, die an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, das Bestandteil eines vollständig gesättigten Ringsystems ist, bevorzugt solche, die mindestens eine Isocyanatgruppe aufweisen, die an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, das Bestandteil eines nicht-aromatischen Carbocyclus ist.

40

Aromatische Isocyanate sind solche, die mindestens eine Isocyanatgruppe aufweisen, die an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, das Bestandteil eines aromatischen Ringsystems ist.

- 5 Beispiele für cycloaliphatische Diisocyanate sind 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'- oder 2,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, Isophorondiisocyanat, 1,3- oder 1,4-Bis-(isocyanatomethyl)cyclohexan, 2,4-, und 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan. Beispiele für aromatische Diisocyanate sind 2,4- oder 2,6-Toluylen-diisocyanat, m- oder p-Xylylendiisocyanat, 2,4'- oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 1,3- oder
- 10 1,4-Phenylendiisocyanat, 1-Chlor-2,4-phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenylen-4,4'-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldiphenyldiisocyanat, 3-Methyldiphenylmethan-4,4'-diisocyanat und Diphenylether-4,4'-diisocyanat. Es können Gemische der genannten Diisocyanate vorliegen.
- 15 Bevorzugt werden als Komponente g) Isophorondiisocyanat, 1,3- und 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, deren Isocyanurate, Biurete und Mischungen davon eingesetzt.

- Es stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar, keine oder
- 20 keine wesentlichen Mengen der Komponente g) einzusetzen, bevorzugt keine Komponente g) einzusetzen.

- Mit "keine wesentlichen Mengen" ist dabei gemeint, daß der Anteil der NCO-Gruppen der Komponente g) an den insgesamt eingesetzten NCO-Gruppen aus den Verbindungen a) und g) nicht mehr als 20 mol%, bevorzugt nicht mehr als 15 mol%, besonders
- 25 bevorzugt nicht mehr als 10, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 5 und insbesondere 0 mol% beträgt.

- Komponente h)
- 30

- Die erfindungsgemäße Dispersion kann wenigstens eine weitere Verbindung enthalten, wie sie üblicherweise als Reaktivverdünner eingesetzt wird. Dazu zählen z. B. die Reaktivverdünner, wie sie in P.K.T. Oldring (Herausgeber), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints, Vol. II, Chapter III: Reactive Diluents for UV & EB Curable Formulations, Wiley and SITA Technology, London 1997
- 35 beschrieben sind.

- Bevorzugte Reaktivverdünner sind von der Komponente b) verschiedene Verbindungen, die wenigstens eine radikalisch polymerisierbare C=C-Doppelbindungen aufweisen.
- 40

Reaktivverdünner sind beispielsweise Ester der (Meth)acrylsäure mit Alkoholen, die 1 bis 20 C-Atome aufweisen, z.B. (Meth)acrylsäuremethylester, (Meth)acrylsäureethyl-

ester, (Meth)acrylsäurebutylester, (Meth)acrylsäure-2-ethylhexylester, 2-Hydroxyethylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, Dihydrodicyclopentadienylacrylat, vinylaromatische Verbindungen, z.B. Styrol, Divinylbenzol, α,β -ungesättigte Nitrile, z.B. Acrylnitril, Methacrylnitril, α,β -ungesättigte Aldehyde, z.B. Acrolein, Methacrolein, Vinylester, z.B. Vinylacetat, Vinylpropionat, halogenierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, z.B. Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, konjugierte ungesättigte Verbindungen, z.B. Butadien, Isopren, Chloropren, einfach ungesättigte Verbindungen, z.B. Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, iso-Buten, cyclische einfach ungesättigte Verbindungen, z.B. Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclododecen, N-Vinylformamid, Allylessigsäure, Vinylessigsäure, monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen sowie deren wasserlöslichen Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze wie beispielsweise: Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethylacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure und Itaconsäure, Maleinsäure, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyllactame, wie z.B. N-Vinylcaprolactam, N-Vinyl-N-Alkyl-carbonsäureamide oder N-Vinyl-carbonsäureamide, wie z. B. N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylformamid und N-Vinyl-N-methylacetamid oder Vinylether, z.B. Methylvinylether, Ethylvinylether, *n*-Propylvinylether, *iso*-Propylvinylether, *n*-Butylvinylether, *sek*-Butylvinylether, *iso*-Butylvinylether, *tert*-Butylvinylether, 4-Hydroxybutylvinylether, sowie Gemische davon.

Verbindungen mit mindestens zwei radikalisch polymerisierbare C=C-Doppelbindungen: Dazu zählen insbesondere die Diester und Polyester der zuvor genannten α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit Diolen oder Polyolen. Besonders bevorzugt sind Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Octandioldiacrylat, Octandioldimethacrylat, Nonandioldiacrylat, Nonandioldimethacrylat, Decandioldiacrylat, Decandioldimethacrylat, Pentaerythritdiacrylat, Dipentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythrittriacylat, Pentaerythrittetraacrylat, etc. Bevorzugt sind auch die Ester alkoxylierter Polyole, mit α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren wie z. B. die Polyacrylate oder -methacrylate von alkoxyliertem Trimethylolpropan, Glycerin oder Pentaerythrit. Geeignet sind weiterhin die Ester alicyclischer Di-ole, wie Cyclohexandioldi(meth)acrylat und Bis(hydroxymethyl-ethyl)cyclohexandi(meth)acrylat. Weitere geeignete Reaktivverdünner sind Trimethylolpropanmonoformalacrylat, Glycerinformalacrylat, 4-Tetrahydropyranylacrylat, 2-Tetrahydropyranyl-methacrylat und Tetrahydrofurfurylacrylat.

Es stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar, auf niedermolekulare Reaktivverdünner zu verzichten, d.h. diese lediglich in Mengen von nicht mehr als 5 Gew%, besonders bevorzugt in Mengen von nicht mehr als 1 Gew% einzusetzen.

Unter "niedermolekularen Reaktivverdünnern" werden dabei Verbindungen mit ein oder zwei radikalisch polymerisierbaren C=C-Doppelbindungen und einem Molekulargewicht von nicht mehr als 500 g/mol verstanden.

Sofern die Aushärtung der erfindungsgemäßen Dispersionen nicht mit Elektronenstrahlen, sondern mittels UV-Strahlung erfolgt, enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen vorzugsweise wenigstens einen Photoinitiator, der die Polymerisation ethylenisch ungesättigter Doppelbindungen initiieren kann.

5

Photoinitiatoren können beispielsweise dem Fachmann bekannte Photoinitiatoren sein, z.B. solche in "Advances in Polymer Science", Volume 14, Springer Berlin 1974 oder in K. K. Dietliker, Chemistry and Technology of UV- and EB-Formulation for Coatings, Inks and Paints, Volume 3; Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization, P. K. T. Oldring (Eds), SITA Technology Ltd, London, genannten.

10

In Betracht kommen z.B. Mono- oder Bisacylphosphinoxide, wie sie z.B. in EP-A 7 508, EP-A 57 474, DE-A 196 18 720, EP-A 495 751 oder EP-A 615 980 beschrieben sind, beispielsweise 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid (Lucirin® TPO der BASF SE), Ethyl-2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinat (Lucirin® TPO L der BASF SE), Bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid (Irgacure® 819 der Firma BASF SE ehem. Ciba Spezialitätenchemie), Benzophenone, Hydroxyacetophenone, Phenylglyoxylsäure und ihre Derivate oder Gemische dieser Photoinitiatoren. Als Beispiele seien genannt Benzophenon, Acetophenon, Acetonaphthochinon, Methylethylketon, Valerophenon, Hexanophenon, α -Phenylbutyrophenon, p-Morpholinopropiophenon, Dibenzosuberone, 4-Morpholinobenzophenon, 4-Morpholinodeoxybenzoin, p-Diacetylbenzol,

15

20

25

30

35

40

4-Aminobenzophenon, 4'-Methoxyacetophenon, β -Methylanthrachinon, *tert*-Butylanthrachinon, Anthrachinoncarbonsäureester, Benzaldehyd, α -Tetralon, 9-Acetylphenanthren, 2-Acetylphenanthren, 10-Thioxanthenon, 3-Acetylphenanthren, 3-Acetylindol, 9-Fluorenol, 1-Indanon, 1,3,4-Triacetylbenzol, Thioxanthen-9-on, Xanthen-9-on, 2,4-Dimethylthioxanthon, 2,4-Diethylthioxanthon, 2,4-Di-*iso*-propylthioxanthon, 2,4-Dichlorthioxanthon, Benzoin, Benzoin-*iso*-butylether, Chloroxanthenon, Benzoin-tetrahydropyranylether, Benzoin-methylether, Benzoin-ethylether, Benzoin-butylether, Benzoin-*iso*-propylether, 7-H-Benzoin-methylether, Benz[de]anthracen-7-on, 1-Naphthaldehyd, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon, 4-Phenylbenzophenon, 4-Chlorbenzophenon, Michlers Keton, 1-Acetonaphthon, 2-Acetonaphthon, 1-Benzoylcyclohexan-1-ol, 2-Hydroxy-2,2-dimethylacetophenon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, 2,2-Diethoxy-2-phenylacetophenon, 1,1-Dichloracetophenon, 1-Hydroxyacetophenon, Acetophenondimethylketal, o-Methoxybenzophenon, Triphenylphosphin, Tri-*o*-Tolylphosphin, Benz[a]anthracen-7,12-dion, 2,2-Diethoxyacetophenon, Benzilketale, wie Benzildimethylketal, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on, Anthrachinone wie 2-Methylanthrachinon, 2-Ethylanthrachinon, 2-*tert*-Butylanthrachinon, 1-Chloranthrachinon, 2-Amylanthrachinon und 2,3-Butandion.

Geeignet sind auch nicht- oder wenig vergilbende Photoinitiatoren vom Phenylglyoxalsäureestertyp, wie in DE-A 198 26 712, DE-A 199 13 353 oder WO 98/33761 beschrieben.

- Typische Gemische umfassen beispielsweise 2-Hydroxy-2-Methyl-1-phenyl-propan-2-on und 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketon, Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphinoxid und 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on, Benzophenon und 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketon, Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphinoxid und 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketon, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid und 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on, 2,4,6-Trimethylbenzophenon und 4-Methylbenzophenon oder 2,4,6-Trimethylbenzophenon und 4-Methylbenzophenon und 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid.
- 10 Bevorzugt unter diesen Photoinitiatoren sind 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, Ethyl-2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinat, Bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid, Benzophenon, 1-Benzoylcyclohexan-1-ol, 2-Hydroxy-2,2-dimethylacetophenon und 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon.
- 15 Die erfindungsgemäßen Dispersionen enthalten die Photoinitiatoren vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 8 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a) bis h).
- 20 Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Dispersionen keine thermischen Initiatoren.
- Thermische Initiatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind solche, die eine Halbwertszeit bei 60 °C von mindestens einer Stunde aufweisen. Die Halbwertszeit eines thermischen Initiators, ist die Zeit, nachdem die Ausgangsmenge des Initiators zur Hälfte in freie Radikale zerfallen ist.
- 25 Thermische Initiatoren sind erfindungsgemäß bevorzugt abwesend, liegen also in Mengen von weniger als 0,1 Gew.-% vor.
- 30 Die erfindungsgemäßen Dispersionen können weitere Lack-übliche Zusatzstoffe, wie Verlaufsmittel, Entschäumer, UV-Absorber, Farbstoffe, Pigmente und/oder Füllstoffe enthalten.
- Geeignete Füllstoffe umfassen Silikate, z. B. durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid erhältliche Silikate wie Aerosil® der Fa. Degussa, Kieselerde, Talkum, Aluminiumsilikate, Magnesiumsilikate, Calciumcarbonate etc. Geeignete Stabilisatoren umfassen typische UV-Absorber wie Oxanilide, Triazine und Benzotriazol (letztere erhältlich als Tinuvin R-Marken der ehem. Ciba-Spezialitätenchemie, nunmehr BASF) und Benzophenone. Diese können allein oder zusammen mit geeigneten Radikalfängern, beispielsweise sterisch gehinderten Aminen wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, 2,6-Di-tert.-butylpiperidin oder deren Derivaten, z. B. Bis-(2,2,6,6-tetra-methyl-4-piperidyl)sebacinat, eingesetzt werden. Stabilisatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 5,0 Gew.-% bezogen auf die in der Zubereitung enthaltenen "festen" Komponenten

eingesetzt.

Komponente k)

- 5 Polyamine mit 2 oder mehr primären und/oder sekundären Aminogruppen können vor allem dann eingesetzt werden, wenn die Kettenverlängerung bzw. Vernetzung in Gegenwart von Wasser stattfinden soll, da Amine in der Regel schneller als Alkohole oder Wasser mit Isocyanaten reagieren. Das ist häufig dann erforderlich, wenn wäßrige Dis-
- 10 dispersionen von vernetzten Polyurethanen oder Polyurethanen mit hohem Molgewicht gewünscht werden. In solchen Fällen geht man so vor, daß man Präpolymere mit Isocyanatgruppen herstellt, diese rasch in Wasser dispergiert und anschließend durch Zugabe von Verbindungen mit mehreren gegenüber Isocyanaten reaktiven Amino-
- 15 hierzu geeignete Amine sind im allgemeinen polyfunktionelle Amine des Molgewichtsbereiches von 32 bis 500 g/mol, vorzugsweise von 60 bis 300 g/mol, welche mindestens zwei primäre, zwei sekundäre oder eine primäre und eine sekundäre Aminogruppe enthalten. Beispiele hierfür sind Diamine wie Diaminoethan, Diaminopropan, Diaminobutane, Diaminohexane, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, Amino-3-aminomethyl-
- 20 3,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiamin, IPDA), 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, Aminoethylethanolamin, Hydrazin, Hydrazinhydrat oder Triamine wie Diethylentriamin oder 1,8-Diamino-4-aminomethyloctan oder höhere Amine wie Triethyltetramin, Tetraethylenpentamin oder polymere Amine wie Polyethylenamine, hydrierte Poly-Acrylnitrile oder zumindest teilweise hydrolysierte Poly-N-Vinyl-
- 25 formamide jeweils mit einem Molgewicht bis zu 2000, bevorzugt bis zu 1000 g/mol.

Die Amine können auch in blockierter Form, z.B. in Form der entsprechenden Ketimine (siehe z.B. CA-1 129 128), Ketazine (vgl. z.B. die US-A 4 269 748) oder Aminsalze (s. US-A 4 292 226) eingesetzt werden. Auch Oxazolidine, wie sie beispielsweise in der

30 US-A 4 192 937 verwendet werden, stellen verkappte Polyamine dar, die für die Herstellung der Polyurethane zur Kettenverlängerung der Präpolymeren eingesetzt werden können. Bei der Verwendung derartiger verkappter Polyamine werden diese im allgemeinen mit den Präpolymeren in Abwesenheit von Wasser vermischt und diese Mischung anschließend mit dem Dispersionswasser oder einem Teil des Dispersions-

35 wassers vermischt, so daß hydrolytisch die entsprechenden Polyamine freigesetzt werden.

Bevorzugt werden Gemische von Di- und Triaminen verwendet, besonders bevorzugt Gemische von Isophorondiamin und Diethylentriamin.

40

Der Anteil an Polyaminen kann bis zu 10, bevorzugt bis zu 8 mol-% und besonders bevorzugt bis zu 5 mol%, bezogen auf die Gesamtmenge an C=C-Doppelbindungen betragen.

Der Feststoffgehalt der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 5 bis 70, bevorzugt 20 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 50 Gew.%.

5

Bevorzugt sind Dispersionen, wobei die Isocyanatgruppen der Verbindungen der Komponente a) und, falls vorhanden, g) zu

10 - 20 bis 99 Mol-%, bevorzugt 40 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 55 – 82 Mol% mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen wenigstens einer Verbindung der Komponente b),

15 - 0 bis 50 Mol-% bevorzugt 5 bis 40 Mol-%, besonders bevorzugt 10 – 30 Mol% mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen wenigstens einer Verbindung der Komponente c),

20 - 1 bis 25 Mol-%, bevorzugt 5 bis 20 Mol-%, besonders bevorzugt 8 bis 15 Mol% mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen wenigstens einer Verbindung der Komponente d),

- 0 bis 5 Mol-%, bevorzugt 0 bis 2 Mol-%, besonders bevorzugt 0 Mol% mit gegenüber Isocyanatgruppen wenigstens einer Verbindung der Komponente d),

25 umgesetzt sind. Die Angaben beziehen sich auf molare Äquivalente einer funktionellen Gruppe.

Besonders bevorzugte Dispersionen sind solche, die pro kg Polyurethan, bezogen auf die Summe der Komponenten a) bis d) und e) bis g), einen Gehalt an neutralisierten oder freien Säuregruppen aus d) von mindestens 0,4 mol aufweisen, bevorzugt mindestens 0,45 mol/kg.

30

Durch diesen Gehalt kann bevorzugt auf den Einsatz von organischen Lösungsmitteln, insbesondere von N-Methylpyrrolidon, zur Dispergierung verzichtet werden, so daß der VOC-Gehalt der erfindungsgemäßen Dispersionen nicht durch diese organischen Lösungsmittel erhöht wird.

35

Die erfindungsgemäßen Dispersionen eignen sich besonders als Beschichtungsmasse oder in Beschichtungsmassen, besonders bevorzugt zum Beschichten von Substraten wie Holz, Papier, Textil, Leder, Vlies, Kunststoffoberflächen, Glas, Keramik, mineralischen Baustoffen, wie Zement-Formsteine und Faserzementplatten, und insbesondere von Metallen oder beschichteten Metallen.

40

- Mit besonderem Vorteil können die erfindungsgemäßen Dispersionen eingesetzt werden zur Beschichtung von Holz und Holzwerkstoffen und holzhaltigen Substraten, wie Faserplatten. Denkbar wäre auch die Beschichtung von Cellulosefaser haltigen Substraten, wie beispielsweise Papier, Pappe oder Karton. Ganz besonders bevorzugt sind
- 5 die Dispersionen geeignet zur Beschichtung von Eiche, Fichte, Kiefer, Buche, Ahorn, Nußbaum, Macoré, Kastanie, Platane, Rubinie, Esche, Birke, Pinie und Ulme, sowie Kork.
- Vorteilhafterweise bilden die erfindungsgemäßen Dispersionen nach Härtung durch
- 10 energiereiche Strahlung Filme mit guten anwendungstechnischen Eigenschaften, insbesondere eine gute Härte bei ausreichender Elastizität und dabei zugleich eine gute Anfeuerung.
- Die Beschichtung der Substrate erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Ver-
- 15 fahren, wobei man wenigstens eine erfindungsgemäße Dispersion auf das zu beschichtende Substrat in der gewünschten Stärke aufbringt und die flüchtigen Bestandteile der Dispersionen entfernt durch Trocknen und/oder Ablüften bei Umgebungs- oder erhöhter Temperatur bis beispielsweise 60°C.
- Dieser Vorgang kann gewünschtenfalls ein- oder mehrfach wiederholt werden. Das
- 20 Aufbringen auf das Substrat kann in bekannter Weise, z. B. durch Spritzen, Spachteln, Rakeln, Bürsten, Rollen, Walzen oder Gießen erfolgen. Die Beschichtungsstärke liegt in der Regel in einem Bereich von etwa 3 bis 1000 g/m² und vorzugsweise 10 bis 200 g/m².
- 25 Gegebenenfalls kann, wenn mehrere Schichten des Beschichtungsmittels übereinander aufgetragen werden, nach jedem Beschichtungsvorgang eine Strahlungshärtung erfolgen.
- Die Strahlungshärtung erfolgt durch Einwirkung energiereicher Strahlung, also
- 30 UV-Strahlung oder Tageslicht, vorzugsweise Licht der Wellenlänge 250 bis 600 nm oder durch Bestrahlung mit energiereichen Elektronen (Elektronenstrahlung; 150 bis 300 keV). Als Strahlungsquellen dienen beispielsweise Hochdruckquecksilberdampflampen, Laser, gepulste Lampen (Blitzlicht), Halogenlampen oder Excimerstrahler. Die
- 35 üblicherweise zur Vernetzung ausreichende Strahlungsdosis bei UV-Härtung liegt im Bereich von 80 bis 3000 mJ/cm².
- Die Bestrahlung kann gegebenenfalls auch unter Ausschluß von Sauerstoff, z. B. unter Inertgas-Atmosphäre, durchgeführt werden. Als Inertgase eignen sich vorzugsweise
- 40 Stickstoff, Edelgase, Kohlendioxid oder Verbrennungsgase. Desweiteren kann die Bestrahlung erfolgen, indem die Beschichtungsmasse mit transparenten Medien abgedeckt wird. Transparente Medien sind z. B. Kunststofffolien, Glas oder Flüssigkeiten, z.

B. Wasser. Besonders bevorzugt ist eine Bestrahlung in der Weise, wie sie in der DE-A1 199 57 900 beschrieben ist.

5 In einem bevorzugten Verfahren erfolgt die Aushärtung kontinuierlich, indem man das mit der erfindungsgemäßen Zubereitung behandelte Substrat mit konstanter Geschwindigkeit an einer Strahlungsquelle vorbeiführt. Hierfür ist es erforderlich, dass die Aushärtungsgeschwindigkeit der erfindungsgemäßen Zubereitung ausreichend hoch ist.

10 Diesen unterschiedlichen zeitlichen Verlauf der Härtung kann man sich insbesondere dann zu Nutze machen, wenn sich an die Beschichtung des Gegenstandes noch ein Verarbeitungsschritt anschließt, bei dem die Filmoberfläche in direkten Kontakt mit einem anderen Gegenstand tritt oder mechanisch bearbeitet wird.

15 Der Vorteil der erfindungsgemäßen Dispersionen liegt darin, dass man die beschichteten Gegenstände unmittelbar im Anschluß an die Strahlungshärtung weiterverarbeiten kann, weil die Oberfläche nicht mehr klebt. Andererseits ist der getrocknete Film noch so flexibel und dehnbar, dass der Gegenstand noch verformt werden kann, ohne dass der Film dabei abplatzt oder reißt.

20 Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

25 Beispiel 1:

Herstellen einer erfindungsgemäßen Polyurethanacrylatdispersion

30 In einem Rührkessel wurden 78 Teile Hydroxyethylacrylat, 37 Teile Neopentylglykol, 47 Teile Dimethylolpropionsäure, 572 Teile eines acylierten Polyisocyanates (Laromer® LR 9000, BASF SE), 0,4 Teile 2,6 Di-t-butyl-p-Kresol, 0,5 Teile Hydrochinonmonomethylether und 184 Teile Aceton vorgelegt und bei Raumtemperatur 0,5 Teile Dibutylzinndilaurat zugegeben. Es wurde auf 80°C aufgeheizt und 6 Stunden bei 80°C reagieren gelassen. Danach wurde mit 130 Teilen Aceton verdünnt. Der NCO Wert betrug 0,24%. Man gab 184 Teile 10%ige Natronlauge zu, und tropfte anschließend während 45 Minuten 1400 Teile Wasser zu. Anschließend destillierte man das Aceton im Vakuum ab. Man stellte den Feststoffgehalt durch Wasserzugabe auf 30% ein. Die Viskosität betrug 320 mPas und die Teilchengröße der transluzenten Dispersion 21 nm.

40

Beispiel 2:

Herstellen einer erfindungsgemäßen Polyurethanacrylatdispersion

- 5 In einem Rührkessel wurden 113 Teile Hydroxyethylacrylat, 69 Teile Dimethylolpropionsäure, 553 Teile eines acrylierten Polyisocyanates (Laromer® LR 9000, BASF SE), 0,4 Teile 2,6 Di-t-butyl-p-Kresol, 0,5 Teile Hydrochinonmonomethylether und 184 Teile Aceton vorgelegt und bei Raumtemperatur 0,5 Teile Borch® Kat 24 (Bismutcarboxylat) zugegeben. Es wurde auf 80°C aufgeheizt und 6 Stunden bei 80°C reagieren lassen.
- 10 Danach wurde mit 130 Teilen Aceton verdünnt. Der NCO Wert betrug 0,15%. Man gab 184 Teile 10%ige Natronlauge zu, und tropfte anschließend während 45 Minuten 1200 Teile Wasser zu. Anschließend destillierte man das Aceton im Vakuum ab. Der Feststoffgehalt betrug 37%. Die Viskosität beträgt 6200 mPas, die Teilchengröße der trans-
- 15 luzenten Lösung betrug unter 20 nm.

Vergleichsbeispiel 1:

- Es wurde Beispiel 3 aus der EP 1 142 947 nachgestellt (Polyurethanacrylat enthaltend Laromer® PE 44F, BASF SE, Dimethylolpropionsäure, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäure neopentylglykolester, Isophorondiisocyanat und Hexamethylen-diisocyanat).
- 20 Der Festkörper betrug 38 +/- 2%. Die Teilchengröße wurde zu 54 nm bestimmt.

Vergleichsbeispiel 2:

- In einem Rührkessel wurden 60 Teile Hydroxyethylacrylat, 36 Teile Dimethylolpropionsäure, 56 Teile Neopentylglykol, 582 Teile eines acrylierten Polyisocyanates (Laromer® LR 9000, BASF SE), 0,4 Teile 2,6 Di-t-butyl-p-Kresol, 0,5 Teile Hydrochinonmonomethylether und 184 Teile Aceton vorgelegt und bei Raumtemperatur 0,5 Teile Borch® Kat 24 (Bismutcarboxylat) zugegeben. Es wurde auf 80°C aufgeheizt und 6 Stunden bei 80°C reagieren gelassen. Danach wurde mit 130 Teilen Aceton verdünnt. Der NCO Wert betrug 0,15%. Man gab 97 Teile 10%ige Natronlauge zu, und tropfte anschließend während 45 Minuten 1500 Teile Wasser zu. Anschließend destillierte man das Aceton im Vakuum ab. Der Feststoffgehalt wurde auf 30% eingestellt. Die Viskosität betrug 1380 mPas, die Teilchengröße 67 nm.
- 25
- 30

Vergleichsbeispiel 3:

- 35 Es wurde wie in Beispiel 2 verfahren, jedoch wurden die 553 Teile Laromer® LR 9000 durch eine Mischung aus 290 Teilen Laromer® LR9000 und 260 Teilen eines Isocyanurats von Isophorondiisocyanat (Vestanat® T1890 der Firma Evonik) ersetzt. Die Viskosität der Dispersion betrug 580 mPas und die Teilchengröße war kleiner als 20 nm.

40

Anwendungstechnische Prüfung

Herstellen von Filmen

- 5 Die Dispersionen bzw. Lösungen aus Beispiel 1 und 2, sowie Vergleichsbeispiel 1 und 2 wurden mit 4 Gew. % Photoinitiator Irgacure® 500 (BASF SE ehem. Ciba Spezialitätenchemie) versetzt und mittels eines 200µm-Kastenrakels auf ein vorgeschliffenes-Holzsubstrat aufgetragen.
- 10 Es wurde 15 min bei Raumtemperatur und 30 min bei 60 °C im Umluftofen abgelüftet und in einer IST UV Anlage auf einem Transportband mit 10 m/min mit 2 UV Lampen (120W/cm) bestrahlt. Anschließend wurde zwischengeschliffen (160er Körnung) und anschließend erneut beschichtet (wie oben), getrocknet und UV-gehärtet. Die Filme waren physikalisch trocken und durchgehärtet (Fingernageltest).

15

	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleichs- bsp. 1	Vergleichs- bsp. 2	Vergleichs- bsp. 3
Festkörpergehalt 1)	30 Gew%	37 Gew%	38 Gew%	30 Gew%	26 Gew %
Viskosität 2)	320 mPas	6200 mPas	30 mPas	1380 mPas	580 mPas
pH-Wert	7,6	7,6	8,6	7,6	
Aussehen	transluzent	transluzent	Milchig, weiss	Milchig, weiss	
Teilchengröße 3)	21 nm	< 20 nm	54 nm	67 nm	< 20 nm
Anfeuerung 4)	1	1	3	3	4
Anfeuerung 5)	1	2	3	3	4
Pendelhärte 6)	133	134	71	126	
Erichsentiefung 7)	4,7	4,4	6,8	5,2	

1) nach DIN EN ISO 3251 (1g bei 125°C)

2) Rotationsviskosimeter 23°C bei 50 s⁻¹

3) Mittlere Teilchengröße Malvern® Zetasizer 1000, Malvern Instruments, Malvern, UK

- 20 4) Filmaufzug auf Nussbaum, Beurteilung visuell nach Noten, Note 1 = bestes Resultat, Note 4 = schlechtestes Resultat. Als Benchmark diente eine 100%ige UV Formulierung auf Basis eines aminmodifizierten Polyesteracrylates (Laromer® PO 84F) mit guter Anfeuerung: Note 1).

- 25 5) Filmaufzug auf Eiche, Beurteilung visuell nach Noten, Note 1 = bestes Resultat, Note 4 = schlechtestes Resultat. Als Benchmark diente eine 100%ige UV Formulierung auf Basis eines aminmodifizierten Polyesteracrylates (Laromer® PO 84F) mit guter Anfeuerung: Note 1).

- 30 6) Pendelhärte nach König DIN 53157 (Schwingungen) nach UV-Härtung

7) Erichsentiefung (mm) DIN EN ISO 1520

Patentansprüche

1. Strahlungshärtbare, in Wasser dispergierte Polyurethane, aufgebaut aus

- 5 a) wenigstens einem aliphatischen Di- oder Polyisocyanat,
- b) wenigstens einer Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und mindestens einer radikalisch polymerisierbaren C=C-Doppelbindung,
- 10 c) optional wenigstens einer Verbindung mit einem Molgewicht unter 500 g/mol mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen, die ausgewählt sind unter Hydroxyl-, Mercapto-, primären und/oder sekundären Aminogruppen,
- 15 d) wenigstens einer Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und mindestens einer Säuregruppe,
- e) mindestens einer basischen Verbindung für eine Neutralisation oder Teilneutralisation der Säuregruppen der Verbindungen d),
- 20 f) optional wenigstens einer von b), d) und e) verschiedenen Verbindung, die nur eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe aufweist,
- g) optional wenigstens einem von a) verschiedenen Di- oder Polyisocyanat,
- 25 h) optional weiteren Zusatzstoffen, die ausgewählt sind unter Reaktivverdünnern, Photoinitiatoren und üblichen Lackzusatzstoffen,
- i) Wasser sowie
- 30 k) optional mindestens ein Di- und/oder Polyamin,

wobei der mittlere Durchmesser (z-Mittelwert) der Teilchen, gemessen bei 25 °C mittels dynamischer Lichtstreuung mit dem Malvern® Zetasizer 1000, in der wäßrigen Dispersion 30 nm, bevorzugt 25 nm nicht übersteigt und

35 wobei der Anteil der NCO-Gruppen der Komponente g) an den insgesamt eingesetzten NCO-Gruppen aus den Verbindungen a) und g) nicht mehr als 20 mol% beträgt.

2. Dispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Doppelbindungsichte mindestens 1,5 mol/kg beträgt.

40

3. Polyurethandispersion gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) ein allophanatgruppenhaltiges Oligomer auf Basis 1,6-Hexamethylendiisocyanat ist, bei dem 1,6-Hexamethylendiisocyanat mit zumindest einem Teil der Verbin-

dung b) zu einem allophanatgruppenhaltigen Oligomer umgesetzt wird.

4. Polyurethandispersion gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente b) ausgewählt ist unter 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxybutylacrylat, 3-Hydroxybutylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, 3-Hydroxy-2-ethylhexylacrylat, 3-Hydroxy-2-ethylhexylmethacrylat, Trimethylolpropanmono- oder -diacrylat, Pentaerythritdi- oder -triacrylat und Mischungen davon.
5. Polyurethandispersion gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente c) aliphatisch oder cycloaliphatisch ist.
6. Polyurethandispersion gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente d) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Dimethylolpropionsäure und Dimethylolbuttersäure.
7. Substrat, beschichtet mit einer Polyurethandispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.
8. Substrat gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um beschichtete Eiche, Fichte, Kiefer, Buche, Ahorn, Kastanie, Platane, Rubinie, Esche, Birke, Pinie, Ulme, Nußbaum oder Macoré handelt.
9. Verfahren zum Beschichten von Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Polyurethandispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 auf ein Substrat aufbringt, anschließend trocknet und strahlungshärtet.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Substrat um beschichtete Eiche, Fichte, Kiefer, Buche, Ahorn, Kastanie, Platane, Rubinie, Esche, Birke, Pinie, Ulme, Nußbaum oder Macoré handelt.
11. Verwendung von Polyurethandispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 als Beschichtungsmasse oder in Beschichtungsmassen.
12. Verwendung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß mit der Beschichtungsmasse Holz, Papier, Textil, Leder, Vlies, Kunststoffoberflächen, Glas, Keramik, mineralischen Baustoffen, Metallen, beschichtete Metalle, Papier, Pappe oder Karton beschichtet werden.
13. Verwendung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß mit der Beschichtungsmasse Eiche, Fichte, Kiefer, Buche, Ahorn, Kastanie, Platane, Rubinie, Esche, Birke, Pinie, Ulme, Nußbaum, Macoré oder Kork beschichtet werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/060644

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G18/32 C08G18/34 C08G18/78 C08G18/81 C09D175/16 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 142 947 A1 (BAYER AG [DE]) 10 October 2001 (2001-10-10) cited in the application paragraphs [0001] - [0005]; claims; example 2; table 1 -----	1-13
X	WO 2006/089934 A1 (BASF AG [DE]; KRUEGER CHRISTIAN [DE]; KLUGE MICHAEL [DE]; DIELEMAN CED) 31 August 2006 (2006-08-31)	1,4-7,9, 11,12
A	page 1, lines 4-24 page 22, line 34 - page 23, line 28; examples page 29, line 29 - page 30, line 6 ----- -/--	2,3,8, 10,13
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 August 2012		Date of mailing of the international search report 27/08/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Eigner, Markus

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/060644

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2008/043723 A1 (BASF AG [DE]; SCHWALM REINHOLD [DE]; VOELLINGER FRANK [DE]; GRUBER NIC) 17 April 2008 (2008-04-17) page 1, lines 5-7 page 2, lines 13-38 page 27, lines 19-30 page 39, lines 21-25; claims; examples -----	1-7,9, 11,12 8,10,13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/060644

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1142947	A1	10-10-2001	AT 249494 T 15-09-2003
		CA 2342296 A1 03-10-2001	
		CN 1316445 A 10-10-2001	
		CZ 20011204 A3 12-12-2001	
		DE 10016548 A1 11-10-2001	
		DE 50100587 D1 16-10-2003	
		EP 1142947 A1 10-10-2001	
		ES 2206361 T3 16-05-2004	
		HK 1040524 A1 30-12-2004	
		JP 2001302754 A 31-10-2001	
		KR 20010095224 A 03-11-2001	
		PL 346794 A1 08-10-2001	
		US 2001038918 A1 08-11-2001	
WO 2006089934	A1	31-08-2006	CA 2598970 A1 31-08-2006
		EP 1856172 A1 21-11-2007	
		JP 2008531779 A 14-08-2008	
		US 2008146691 A1 19-06-2008	
		WO 2006089934 A1 31-08-2006	
WO 2008043723	A1	17-04-2008	CN 101522740 A 02-09-2009
		EP 2089445 A1 19-08-2009	
		US 2010010113 A1 14-01-2010	
		WO 2008043723 A1 17-04-2008	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08G18/32 C08G18/34 C08G18/78 C08G18/81 C09D175/16
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08G C09D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 142 947 A1 (BAYER AG [DE]) 10. Oktober 2001 (2001-10-10) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0001] - [0005]; Ansprüche; Beispiel 2; Tabelle 1 -----	1-13
X	WO 2006/089934 A1 (BASF AG [DE]; KRUEGER CHRISTIAN [DE]; KLUGE MICHAEL [DE]; DIELEMAN CED) 31. August 2006 (2006-08-31)	1,4-7,9, 11,12
A	Seite 1, Zeilen 4-24 Seite 22, Zeile 34 - Seite 23, Zeile 28; Beispiele Seite 29, Zeile 29 - Seite 30, Zeile 6 ----- -/-	2,3,8, 10,13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. August 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/08/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Eigner, Markus

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2008/043723 A1 (BASF AG [DE]; SCHWALM REINHOLD [DE]; VOELLINGER FRANK [DE]; GRUBER NIC) 17. April 2008 (2008-04-17)	1-7,9, 11,12
A	Seite 1, Zeilen 5-7 Seite 2, Zeilen 13-38 Seite 27, Zeilen 19-30 Seite 39, Zeilen 21-25; Ansprüche; Beispiele -----	8,10,13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/060644

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1142947	A1	10-10-2001	AT 249494 T 15-09-2003
		CA 2342296 A1 03-10-2001	
		CN 1316445 A 10-10-2001	
		CZ 20011204 A3 12-12-2001	
		DE 10016548 A1 11-10-2001	
		DE 50100587 D1 16-10-2003	
		EP 1142947 A1 10-10-2001	
		ES 2206361 T3 16-05-2004	
		HK 1040524 A1 30-12-2004	
		JP 2001302754 A 31-10-2001	
		KR 20010095224 A 03-11-2001	
		PL 346794 A1 08-10-2001	
		US 2001038918 A1 08-11-2001	
WO 2006089934	A1	31-08-2006	CA 2598970 A1 31-08-2006
		EP 1856172 A1 21-11-2007	
		JP 2008531779 A 14-08-2008	
		US 2008146691 A1 19-06-2008	
		WO 2006089934 A1 31-08-2006	
WO 2008043723	A1	17-04-2008	CN 101522740 A 02-09-2009
		EP 2089445 A1 19-08-2009	
		US 2010010113 A1 14-01-2010	
		WO 2008043723 A1 17-04-2008	