

(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  
19. November 2009 (19.11.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2009/138367 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
**C09D 123/08** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/055637

(22) Internationales Anmeldedatum:  
11. Mai 2009 (11.05.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
08156172.2 14. Mai 2008 (14.05.2008) 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): **PFISTER, Heike**  
[DE/DE]; Don-Carlos-Strasse 17, 67071 Ludwigshafen  
(DE). **LEININGER, Hartmut** [DE/DE]; Kaiserstuhl 10,  
67434 Neustadt (DE). **DÜTTRA, Bernd** [DE/DE]; Uh-  
landstr. 58, 67454 Haßloch (DE). **NEUMANN, Petra**  
[DE/DE]; Im Korngarten 5b, 67459 Böhl-Iggelheim  
(DE). **KLÖDEN, Nicole** [DE/DE]; Marienstr. 24, 67063  
Ludwigshafen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Ludwigsha-  
fen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,  
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI,  
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: METHOD FOR COATING GLASS, POLYETHYLENE OR POLYESTER CONTAINERS, AND SUITABLE  
AQUEOUS FORMULATIONS FOR SAID COATING METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG VON BEHÄLTERN AUS GLAS, POLYETHYLEN ODER POLY-  
ESTER UND DAFÜR GEEIGNETE WÄSSRIGE FORMULIERUNGEN

(57) Abstract: Method for coating glass, polyethylene or polyester containers by treating with a substantially paraffin-free  
aqueous formulation comprising (A) at least one wax-like copolymer containing acid groups, said copolymer selected from (A1 )  
partially oxidized polyethylene waxes with an acid number in the range of 10 to 100 mg KOH/g, determined according to DIN  
53402, (A2) copolymers with a melting flow rate (MFR) in the range of 1 to 50 g/10 min, measured at 160°C and a load of 325 g  
according to EN ISO 1 133, said copolymers when polymerized containing (a) 60 to 88 wt.-% ethylene, (b) 12 to 40 wt.-% of at  
least one ethylenically unsaturated carboxylic acid and being at least partially neutralized by alkali metal or amine, (B) optionally  
at least one non-ionic or anionic surfactant, (C) optionally at least one antifoaming agent, (D) optionally at least one organic ami-  
ne, (E) optionally at least one organic solvent.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Beschichtung von Behältern aus Glas, Polyethylen oder Polyester durch Behandlung mit  
einer im wesentlichen Paraffin-freien wässrigen Formulierung, enthaltend (A) mindestens ein säuregruppenhaltiges wachsartiges  
Copolymer, gewählt aus (A1 ) partiell oxidierten Polyethylenwachsen mit einer Säurezahl im Bereich von 10 bis 100 mg KOH/g,  
bestimmt nach DIN 53402, (A2) Copolymeren mit einer Schmelzefließrate (MFR) im Bereich von 1 bis 50 g/10 min, gemessen  
bei 160°C und einer Belastung von 325 g nach EN ISO 1 133, die einpolymerisiert enthalten (a) 60 bis 88 Gew.-% Ethylen, (b) 12  
bis 40 Gew.-% mindestens eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, und die zumindest partiell mit Alkalimetall oder Amin  
neutralisiert sind, (B) gegebenenfalls mindestens ein nichtionisches oder anionisches Tensid, (C) gegebenenfalls mindestens einen  
Entschäumer, (D) gegebenenfalls mindestens ein organisches Amin, (E) gegebenenfalls mindestens ein organisches Lösungsmit-  
tel.

WO 2009/138367 A1

Verfahren zur Beschichtung von Behältern aus Glas, Polyethylen oder Polyester und dafür geeignete wässrige Formulierungen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von Behältern aus Glas, Polyethylen oder Polyester durch Behandlung mit mindestens einer im wesentlichen Paraffin-freien wässrigen Formulierung, enthaltend

(A) mindestens ein säuregruppenhaltiges wachsartiges Copolymer, gewählt aus

(A1) partiell oxidierten Polyethylenwachsen mit einer Säurezahl im Bereich von 10 bis 100 mg KOH/g, bestimmt nach DIN 53402, und

(A2) Copolymeren mit einer Schmelzefließrate (MFR) im Bereich von 1 bis 50 g/10 min, gemessen bei 160°C und einer Belastung von 325 g nach EN ISO 1133, die einpolymerisiert enthalten

(a) 60 bis 88 Gew.-% Ethylen,

(b) 12 bis 40 Gew.-% mindestens eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure,

und die zumindest partiell mit Alkalimetall oder Amin neutralisiert sind,

(B) gegebenenfalls mindestens ein nichtionisches oder anionisches Tensid,

(C) gegebenenfalls mindestens einen Entschäumer,

(D) gegebenenfalls mindestens ein organisches Amin,

(E) gegebenenfalls mindestens ein organisches Lösungsmittel,

(F) gegebenenfalls eine Polymerdispersion.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Behälter, beschichtet nach dem erfindungsgemäßen Verfahren. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung wässrige Formulierungen, die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders geeignet sind.

Viele Flüssigkeiten, insbesondere Getränke, werden heute in transparenten Behältern aus Glas, Polyethylen oder Polyester vermarktet. Glas und auch Polyester, insbesondere PET (Polyethylenterephthalat), haben zahlreiche Vorteile. Sie weisen eine gewisse mechanische Stabilität auf, sie schonen den Geschmack von Getränken, insbesondere im Falle von Glas sind sie auch zum Transport von Kohlensäure-haltigen Getränken gut geeignet, und sie sind auf dem Markt etabliert. Auch ein Pfandsystem hat sich etabliert, und die Rücklaufquote von Flaschen ist inzwischen recht gut. Nach einer Reinigung lassen sie sich in der Regel wieder verwenden, ohne dass hygienische Bedenken bestehen.

Es wird jedoch beobachtet, dass sich Behälter aus Glas, Polyethylen oder Polyester nach mehrfachem Gebrauch unvorteilhaft von neuen Behältern aus Glas, Polyethylen oder Polyester unterscheiden: Kratzer, kleine abgeplatzte Stellen und Eintrübungen verschlechtern die Transparenz und damit den ästhetischen Eindruck. Außerdem fühlen sich mehrfach gebrauchte Behälter aus Glas, Polyethylen oder Polyester „alt“ an.

Bei der Auswahl des Beschichtungsmittels werden im Zusammenhang mit Oberflächen meistens Paraffine empfohlen. Um Paraffine auf Oberflächen aufbringen zu können, möchte man sie in Wasser formulieren und dann aufbringen. Man benötigt also eine oder mehrere oberflächenaktive Substanzen (Emulgatoren, Tenside), um das Paraffin zu formulieren.

Paraffine haben jedoch Nachteile, wenn man sie zur temporären Beschichtung von Oberflächen einsetzt. Die Wirksamkeit von Paraffin-haltigen Beschichtungen liegt in der Regel bei einem Tag oder weniger und ist dadurch für Behälter aus Glas, Polyethylen oder Polyester zu kurz. Weiterhin sind die genannten Beschichtungen für Behälter aus Glas, Polyethylen oder Polyester in der Regel zu klebrig. Weiterhin neigen Paraffin-haltige Beschichtungen häufig zum Schmieren und sind daher für Beschichtungen, in denen es auf Sauberkeit ankommt, beispielsweise die vorstehend genannten Behälter, nicht akzeptabel.

Viele andere Beschichtungen, die gegenüber von Beschichtungen mit Paraffin den Vorteil einer größeren Haltbarkeit haben, sind im Falle einer Anschmutzung nur schwer zu entfernen, beispielsweise durch stark alkalische Reinigungslösungen. Wenn man Glas, Polyethylen oder Polyester mit stark alkalischen Reinigungslösungen behandelt, wird Glas bzw. Polyester jedoch stark angegriffen.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Beschichtung von Behältern aus Glas, Polyethylen oder Polyester bereit zu stellen, durch das ein guter temporärer Schutz gewährleistet wird, dass auch verkratzte Behälter aus Glas, Polyethylen oder Polyester ein gefälliges Aussehen und ein auch vom Griff her ansprechendes Äußeres aufweisen und durch das ferner sichergestellt wird, dass sich die Beschichtung leicht entfernen lässt. Weiterhin bestand die Aufgabe, temporär beschichtete Behälter aus Glas, Polyethylen oder Polyester bereit zu stellen. Weiterhin bestand die Aufgabe, Formulierungen bereit zu stellen, mit denen sich das erfindungsgemäße Verfahren gut ausführen lässt, und es bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von derartigen Formulierungen bereit zu stellen.

Dementsprechend wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

Unter Behältern sind beispielsweise Container und Verpackungsbehälter beliebiger Form, bevorzugt Schüsseln, Dosen, Becher und Flaschen, zu verstehen, wobei Flaschen bevorzugt sind. Besonders bevorzugt sind Behälter für Lebensmittel. Zu nennen sind Getränkeflaschen, Sahnebecher, Gläser für Gurken oder Joghurt, wobei Getränkeflaschen für Kohlensäure-haltige Getränke besonders bevorzugt sind.

Erfindungsgemäß zu beschichtende Behälter sind aus Glas, Polyethylen oder Polyester, wobei Polyethylen insbesondere nach dem Niederdruckverfahren, also beispiels-

weise mit einem Ziegler-Natta-Katalysator, hergestelltes Polyethylen bedeutet und wobei Polyester insbesondere Polyethylenterephthalat (PET) umfasst. Auch Behälter, die aus mit Glas beschichtetem Polyethylenterephthalat oder aus mit Glas beschichtetem Polyethylen hergestellt sind, sind umfasst.

5

Vorzugsweise handelt es sich bei Behältern aus Glas, Polyethylen oder Polyester um solche mit einer Wandstärke von mindestens einem halben Millimeter bis zu 5 mm. Vorzugsweise handelt es sich bei Behältern aus Glas, Polyethylen oder Polyester um solche mit einer Wandstärke von bis zu 5 mm.

10

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei Behältern aus Glas, Polyethylen oder Polyester um Mehrwegbehälter, beispielsweise Pfandflaschen.

15

In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei Behältern aus Polyester um solche, die man nach einmaligem Gebrauch eingeschmolzen hat, die Schmelze mit einem Kettenverlängerer versetzt hat und durch erneutes Blasformen neu zu einem Behälter verarbeitet hat.

20

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man Behälter aus Glas, Polyethylen oder Polyester vor dem eigentlichen erfindungsgemäßen Beschichten nach an sich bekannten Methoden reinigen.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens beschichtet man Behälter aus Glas, Polyethylen oder Polyester mit einer im wesentlichen Paraffin-freien wässrigen Formulierung, die enthält:

25

(A) mindestens ein säuregruppenhaltiges wachsartiges Copolymer, gewählt aus (A1) partiell oxidierten Polyethylenwachsen mit einer Säurezahl im Bereich von 10 bis 100 mg KOH/g, bestimmt nach DIN 53402, und

30

(A2) Copolymeren mit einer Schmelzefließrate (MFR) im Bereich von 1 bis 50 g/10 min, gemessen bei 160°C und einer Belastung von 325 g nach EN ISO 1133, die einpolymerisiert enthalten

(a) 60 bis 88 Gew.-% Ethylen,

(b) 12 bis 40 Gew.-% mindestens eine ethylenisch ungesättigten Carbonsäure,

35

und die zumindest partiell mit Alkalimetall oder Amin neutralisiert sind,

(B) gegebenenfalls mindestens ein nichtionisches oder anionisches Tensid,

(C) gegebenenfalls mindestens einen Entschäumer,

40

(D) gegebenenfalls mindestens ein organisches Amin,

(E) gegebenenfalls mindestens ein organisches Lösungsmittel,

(F) gegebenenfalls eine Polymerdispersion.

Im erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren eingesetzte wässrige Formulierungen sind im wesentlichen Paraffin-frei. Unter Paraffin-frei wird dabei verstanden, dass im erfindungsgemäßen Verfahren, das im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch erfindungsgemäßes Beschichtungsverfahren genannt wird, eingesetzte wässrige Formulierungen höchstens 0,5 Gew.-% Paraffin, bevorzugt höchstens 0,1 Gew.-% Paraffin enthalten, bezogen auf den Feststoffgehalt der betreffenden wässrigen Formulierung, also der Summe aus den Bestandteilen (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D) und/oder (F). Paraffine im Sinne der vorliegenden Erfindung umfassen auch Weißöl.

Vorzugsweise sind im erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren eingesetzte wässrige Dispersionen weiterhin im Wesentlichen Silikonöl-frei. Unter Silikonöl-frei wird dabei verstanden, dass im erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren eingesetzte wässrige Formulierungen höchstens 0,5 Gew.-% Silikonöl, bevorzugt höchstens 0,1 Gew.-% Silikonöl enthalten, bezogen auf den Feststoffgehalt der betreffenden wässrigen Formulierung, also der Summe aus den Bestandteilen (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D) und/oder (F).

Im erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren eingesetzte wässrige Formulierungen enthalten mindestens ein auch kurz als Copolymer (A) bezeichnetes säuregruppenhaltiges wachsartiges Copolymer, gewählt aus

- (A1) partiell oxidierten Polyethylenwachsen mit einer Säurezahl im Bereich von 10 bis 100 mg KOH/g, bevorzugt 10 bis 50 mg KOH/g, bestimmt nach DIN 53402, und
- (A2) Copolymeren mit einer Schmelzefließrate (MFR) im Bereich von 1 bis 50 g/10 min, bevorzugt 5 bis 20 g/10 min, besonders bevorzugt 7 bis 15 g/10 min, gemessen bei 160°C und einer Belastung von 325 g nach EN ISO 1133, die einpolymerisiert enthalten

- (a) 60 bis 88 Gew.-%, bevorzugt 65 bis 80 Gew.-% Ethylen,
- (b) 12 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 35 Gew.-% mindestens eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure,

und die zumindest partiell mit Alkalimetall, insbesondere mit Kalium oder Natrium, oder mit Amin, insbesondere Ammoniak oder  $\omega$ -Hydroxyalkylamin, neutralisiert ist,

wobei Angaben in Gew.-% sich auf das gesamte Copolymer (A2) beziehen.

Unter zumindest partiell neutralisiert wird dabei verstanden, dass zumindest 33 mol-% aller Carbonsäuregruppen von Copolymer (A) mit Alkalimetall oder Amin neutralisiert sind.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind im Bereich von 50 bis 99 mol-% aller Carbonsäuregruppen von Copolymer (A) mit Alkalimetall oder Amin neut-

ralisiert. In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind alle Carbonsäuregruppen von Copolymer (A) mit Alkalimetall oder Amin neutralisiert.

Partiell oxidierte Polyethylenwachse mit einer Säurezahl im Bereich von 10 bis 100 mg KOH/g, bevorzugt 15 bis 50 mg KOH/g, bestimmt nach DIN 53402, werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch als Copolymer (A1) bezeichnet und sollen im Folgenden kurz beschrieben werden. Copolymer (A1) ist zumindest partiell mit Alkalimetall, insbesondere mit Kalium oder Natrium, oder mit Amin, insbesondere Ammoniak oder  $\omega$ -Hydroxyalkylamin, neutralisiert.

Copolymer (A1) kann man nach an sich bekannten Methoden herstellen. Beispielsweise ist es möglich, zunächst ein Polyethylen herzustellen, das ein mittleres Molekulargewicht  $M_n$  bis maximal 20.000 g/mol aufweist, und dieses Polyethylen anschließend in geschmolzenem Zustand mit Sauerstoff oder Sauerstoff-haltigem Gas, insbesondere mit Luft, partiell zu oxidieren, bis die gewünschte Säurezahl erreicht ist. Geeignete Reaktoren für derartige partielle Oxidationen sind Rohrreaktoren und Blasensäulenreaktoren, wie sie beispielsweise aus „Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie“, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, Band 3, S. 369, bekannt sind.

Das betreffende Polyethylen kann dabei nach verschiedenen Methoden hergestellt werden, beispielsweise im Hochdruckverfahren oder im Niederdruckverfahren. Der Ausdruck Hochdruckverfahren bezeichnet dabei Verfahren, die bei einem Druck im Bereich von 1500 bis 3500 bar und Temperaturen im Bereich von 200 bis 350° durchgeführt werden. Das Hochdruckverfahren betrifft in diesem Zusammenhang eine radikalische Polymerisation, die beispielsweise durch Sauerstoff oder durch ein Peroxid initiiert werden kann. Der Ausdruck Niederdruckverfahren bezeichnet dahingegen katalytisch durchgeführte Polymerisationen, die beispielsweise mit einem Ziegler-Natta-Katalysator, einem Cr-Katalysator oder einem Metallocenkatalysator durchgeführt werden. Das Niederdruckverfahren kann beispielsweise bei einem Druck im Bereich von 30 bis 100 bar durchgeführt werden, geeignete Temperaturbereiche sind 50 bis 100°C. In einer anderen Variante kann man ein Polyethylen einsetzen, das mit Hilfe eines Polymerisationskatalysators bei 500 bis 900 bar hergestellt wird.

Dabei ist der Ausdruck Polyethylen nicht auf Homopolymere des Ethylens beschränkt, sondern umfasst beispielsweise auch Copolymere des Ethylens mit einem oder mehreren  $\alpha$ -Olefinen wie beispielsweise Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen oder 1-Dodecen, weiterhin mit anderen Olefinen wie Isobuten, außerdem mit ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, insbesondere mit (Meth)acrylsäure.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist Copolymer (A1) eine Verseifungszahl im Bereich von 10 bis 70 mg KOH/g auf, bestimmt nach DIN 53401.

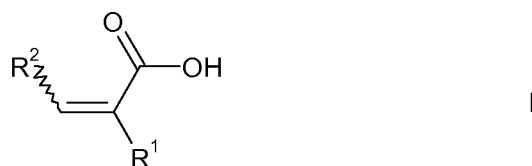
In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist Copolymer (A1) eine Dichte im Bereich von 0,95 bis 0,99 g/cm<sup>3</sup> auf.

- 5 Copolymere mit einer Schmelzefließrate (MFR) im Bereich von 1 bis 50 g/10 min, gemessen bei 160°C und einer Belastung von 325 g nach EN ISO 1133, die die vorstehend genannten Anteile an Ethylen (a) und ethylenisch ungesättigter Carbonsäure (b) einpolymerisiert enthalten, werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch als Copolymer (A2) bezeichnet und sollen im Folgenden kurz beschrieben werden.
- 10 Copolymer (A2) ist zumindest partiell mit Alkalimetall, insbesondere mit Kalium oder Natrium, oder mit Amin, insbesondere Ammoniak oder  $\omega$ -Hydroxyalkylamin, neutralisiert.

- Als ethylenisch ungesättigte Carbonsäure kommen insbesondere C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Mono- und C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Dicarbonsäuren in Frage, die mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisen, oder die niedermolekularen Anhydride der entsprechenden C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Dicarbonsäuren.
- 15

Vorzugsweise wird als ethylenisch ungesättigte Carbonsäure (a) mindestens eine Carbonsäure der allgemeinen Formel I gewählt,

20



in der die Variablen wie folgt definiert sind:

- 25 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind gleich oder verschieden.

- R<sup>1</sup> wird gewählt aus Wasserstoff und unverzweigtem und verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl, insbesondere Methyl;
- 30

- 35 R<sup>2</sup> wird gewählt aus unverzweigten und verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl, insbesondere Methyl;

COOH,

5

und ganz besonders bevorzugt Wasserstoff.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bedeutet R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl. Ganz besonders bevorzugt bedeutet R<sup>1</sup> Methyl.

10

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bedeuten R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl und R<sup>2</sup> Wasserstoff.

15

Ganz besonders bevorzugt wird als ethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Carbonsäure der allgemeinen Formel I Methacrylsäure eingesetzt.

20

Bevorzugte Beispiele von C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Dicarbonsäuren sind Fumarsäure, Maleinsäure, Methylmalonsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methaconsäure, besonders bevorzugt Maleinsäure, sowie deren niedermolekularen Anhydride, insbesondere Maleinsäureanhydrid.

25

Wünscht man ein Copolymer (A2) einzusetzen, das mehrere ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren (a) einpolymerisiert enthält, so kann man beispielsweise zwei verschiedene ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren der allgemeinen Formel I einsetzen wie beispielsweise Acrylsäure und Methacrylsäure. Die Prozentsätze beziehen sich dann auf Gesamtanteil an ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren (a)

30

In einer Ausführungsform kann Copolymer (A2) ein oder mehrere weitere Comonomere (c) einpolymerisiert enthalten, beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Styrol oder einen oder mehrere ethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Carbonsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylester, insbesondere Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Glycidyl(meth)acrylat, weiterhin Isobuten und C<sub>16</sub>-C<sub>30</sub>- $\alpha$ -Olefin.

35

Wenn Copolymer (A2) ein oder mehrere Comonomere (c) einpolymerisiert enthält, so kann der Anteil an Comonomeren (c) 0,1 bis 20 Gew.-% betragen, bezogen auf die Summe aus einpolymerisiertem Ethylen (a) und einpolymerisierter ethylenisch ungesättigter Carbonsäure (b).

40

In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält Copolymer (A2) außer Ethylen (a) und ethylenisch ungesättigter Carbonsäure (b) keine weiteren Comonomere einpolymerisiert.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt die Säurezahl von Copolymer (A2) 100 bis 300 mg KOH/g, bevorzugt 115 bis 230 mg KOH/g, bestimmt nach DIN 53402.

- 5 In einer Variante der vorliegenden Erfindung weist Copolymer (A2) eine kinematische Schmelzeviskosität  $\nu$  von mindestens 45.000 mm<sup>2</sup>/s, bevorzugt von mindestens 50.000 mm<sup>2</sup>/s auf, bestimmt bei 120°C.

- 10 In einer Variante der vorliegenden Erfindung weist Copolymer (A1) eine kinematische Schmelzeviskosität  $\nu$  im Bereich von mindestens 5.000 mm<sup>2</sup>/s, bevorzugt von mindestens 50.000 mm<sup>2</sup>/s auf, bestimmt bei 120°C.

- 15 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist Copolymer (A) ein Molekulargewicht  $M_n$  im Bereich von 10.000 bis 20.000 g/mol auf, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC).

- 20 In einer Variante der vorliegenden Erfindung weist Copolymer (A) ein Molekulargewicht  $M_n$  im Bereich von 10.000 bis 100.000 g/mol auf, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC).

- 25 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt der Schmelzbereich von Copolymer (A1) oder insbesondere (A2) im Bereich von 60 bis 110°C, bevorzugt im Bereich von 65 bis 90°C, bestimmt durch DSC (Differentialthermoanalyse) nach DIN 51007.

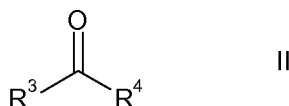
- In einer Variante der vorliegenden Erfindung liegt der Schmelzbereich von Copolymer (A2) im Bereich von 100 bis 140°C, bestimmt nach DIN 51007.

- 30 Copolymer (A) kann man vorteilhaft durch radikalisch initiierte Copolymerisation unter Hochdruckbedingungen herstellen, beispielsweise in gerührten Hochdruckautoklaven oder in Hochdruckrohrreaktoren. Die Herstellung in gerührten Hochdruckautoklaven ist bevorzugt. Gerührte Hochdruckautoklaven sind an sich bekannt, eine Beschreibung findet man in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Stichworte: Waxes, Bd. A 28, S. 146 ff., Verlag Chemie Weinheim, Basel, Cambridge, New York, Tokio, 1996. Bei ihnen verhält sich überwiegend das Verhältnis Länge/Durchmesser in Intervallen von 5:1 bis 30:1, bevorzugt 10:1 bis 20:1. Die gleichfalls anwendbaren Hochdruckrohrreaktoren findet man ebenfalls in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Stichworte: Waxes, Bd. A 28, S. 146 ff., Verlag Chemie Weinheim, Basel, Cambridge, New York, Tokio, 1996.

- 40 Geeignete Druckbedingungen für die Polymerisation sind 500 bis 4000 bar, bevorzugt 1500 bis 2500 bar. Bedingungen dieser Art werden im Folgenden auch als Hochdruck

bezeichnet. Die Reaktionstemperaturen liegen im Bereich von 170 bis 300°C, bevorzugt im Bereich von 195 bis 280°C.

- Die Polymerisation kann man vorteilhaft in Gegenwart eines Reglers durchführen. Als  
 5 Regler verwendet man beispielsweise Wasserstoff oder mindestens einen aliphatischen Aldehyd oder mindestens ein aliphatisches Keton der allgemeinen Formel II



- 10 oder Mischungen derselben.

Dabei sind die Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden und ausgewählt aus Wasserstoff;

- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-  
 15 Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;  
 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind  
 20 Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl.

- In einer besonderen Ausführungsform sind die Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> miteinander unter Bildung eines 4- bis 13-gliedrigen Rings kovalent verbunden. So können R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>  
 beispielsweise gemeinsam sein: -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-  
 25 CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)- oder -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-.

- Beispiele für geeignete Regler sind weiterhin alkylaromatische Verbindungen, beispielsweise Toluol, Ethylbenzol oder ein oder mehrere Isomere des Xylols. Beispiele  
 für gut geeignete Regler sind weiterhin Paraffine wie beispielsweise Isododekan  
 30 (2,2,4,6,6-Pentamethylheptan) oder Isooktan.

- Als Starter für die radikalische Polymerisation kann man die üblichen Radikalstarter wie beispielsweise organische Peroxide, Sauerstoff oder Azoverbindungen einsetzen.  
 Auch Mischungen mehrerer Radikalstarter sind geeignet.

- 35 Geeignete Peroxide, ausgewählt aus kommerziell erhältlichen Substanzen, sind Didekanoylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexan, tert.-Amylperoxy-2-ethylhexanoat, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxydiethylacetat, tert.-Butylperoxydiethylisobutyrat, 1,4-Di(tert.-butylperoxycarbonyl)-cyclohexan als Isomerengemisch, tert.-Butylperisononanoat 1,1-Di-(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Di-(tert.-butylperoxy)-cyclohexan,

- Methyl-isobutylketonperoxid, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,2-Di-tert.-butylperoxybutan oder tert.-Butylperoxyacetat;  
tert.-Butylperoxybenzoat, Di-tert.-amylperoxid, Dicumylperoxid, die isomeren Di-(tert.-butylperoxyisopropyl)benzole, 2,5-Dimethyl-2,5-di-tert.-butylperoxyhexan, tert.-Butylcumylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)-hex-3-in, Di-tert.-butylperoxid, 1,3-Diisopropylbenzolmonohydroperoxid, Cumolhydroperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid; oder
- dimere oder trimere Ketonperoxide, wie sie in EP-A 0 813 550 beschrieben sind.
- Als Peroxide sind Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperoxy-pivalat, tert.-Butylperoxyisononanoat oder Dibenzoylperoxid oder Gemische derselben besonders geeignet. Als Azoverbindung sei Azobisisobutyronitril („AIBN“) beispielhaft genannt. Radikalstarter werden in für Polymerisationen üblichen Mengen dosiert.
- Zahlreiche kommerziell erhältliche organische Peroxide werden mit sogenannten Phlegmatisierern versetzt, bevor sie verkauft werden, um sie besser handhabbar zu machen. Als Phlegmatisierer sind beispielsweise Weißöl oder Kohlenwasserstoffe wie insbesondere Isododekan geeignet. Unter den Bedingungen der Hochdruckpolymerisation können derartige Phlegmatisierer eine molekulargewichtsregelnde Wirkung haben. Im Sinne der vorliegenden Erfindung soll unter dem Einsatz von Molekulargewichtsreglern der zusätzliche Einsatz weiterer Molekulargewichtsregler über den Einsatz der Phlegmatisierer hinaus verstanden werden.
- Das Mengenverhältnis der Comonomere (a), (b) und gegebenenfalls (c) bei der Dosierung entspricht üblicherweise nicht genau dem Verhältnis der Einheiten in Copolymer (A), weil ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren im Allgemeinen leichter in Copolymer (A) eingebaut werden als Ethylen.
- Die Comonomere (a), (b) und gegebenenfalls (c) werden üblicherweise gemeinsam oder getrennt dosiert.
- Die Comonomere (a), (b) und gegebenenfalls (c) können in einem Kompressor auf den Polymerisationsdruck komprimiert werden. In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Comonomeren zunächst mit Hilfe einer Pumpe auf einen erhöhten Druck von beispielsweise 150 bis 400 bar, bevorzugt 200 bis 300 bar und insbesondere 260 bar gebracht und danach mit einem Kompressor auf den eigentlichen Polymerisationsdruck.
- Die Copolymerisation der Comonomere (a), (b) und gegebenenfalls (c) kann wahlweise in Abwesenheit und in Anwesenheit von Lösemitteln durchgeführt werden, wobei Mineralöle, Weißöl und andere Lösungsmittel, die während der Polymerisation im

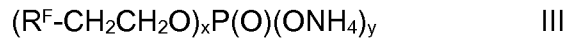
Reaktor zugegen sind und zum Phlegmatisieren des oder der Radikalstarter verwendet wurden, im Sinne der vorliegenden Erfindung nicht als Lösemittel gelten. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Isododekan und die Isomere des Xylols.

- 5 Um Copolymer (A) in zumindest teilweise neutralisierter Form herzustellen, kann man es mit einer vorzugsweise wässrigen Lösung von einer oder mehreren basischen Alkalimetallverbindungen, bevorzugt von einem oder mehreren Hydroxiden und/oder Carbonaten und/oder Hydrogencarbonaten von Alkalimetallen, insbesondere mit Kaliumhydroxid oder Natriumhydroxid vermischen.
- 10 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung vermischt man Copolymer (A) mit mehr Hydroxid und/oder Carbonat und/oder Hydrogencarbonat von Alkalimetall, als zur Neutralisation der Carbonsäuregruppen erforderlich ist.
- 15 Im erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren eingesetzte wässrige Formulierung kann weiterhin vorzugsweise  
(B) mindestens ein nichtionisches oder anionisches Tensid enthalten.
- 20 Nichtionische Tenside sind vorzugsweise gewählt aus zwei- bis dreißigfach, bevorzugt bis zehnfach und besonders bevorzugt drei- bis siebenfach alkyoxylierten Oxo- und Fettalkoholen und aus fluorierten Tensiden.
- 25 Dabei werden unter zwei- bis zehnfach, bevorzugt drei- bis siebenfach alkoxylierten Oxo- bzw. Fettalkoholen solche Verbindungen verstanden, bei denen zwei bis zehn, bevorzugt drei bis sieben mol Alkylenoxid, bevorzugt C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenoxid wie Butylenoxid, bevorzugt Propylenoxid und besonders bevorzugt Ethylenoxid mit einem mol Oxo- bzw. Fettalkohol umgesetzt sind.
- 30 Bevorzugte Oxoalkohole sind C<sub>11</sub>-C<sub>21</sub>-Oxoalkohole, besonders bevorzugt C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Oxoalkohole. Bevorzugte Fettalkohole sind unverzweigte, vorzugsweise gesättigte oder maximal einfach ungesättigte primäre C<sub>12</sub>-C<sub>40</sub>-Alkohole.
- 35 Bevorzugte anionische Tenside sind Ethercarboxylate und Ethersulfate, insbesondere Alkoholethersulfat, Laurylethersulfat, lineare Alkylbenzolsulfonate, d.h. mit linearen Alkylresten substituierte Benzolsulfonate, und Natriumdodecylsulfat.
- 40 Unter Fluortensiden sind insbesondere saure Phosphorsäureester von fluorierten Alkoholen und gemischte saure Phosphorsäureester von fluorierten und nicht-fluorierten Alkoholen zu verstehen sowie Salze der vorstehend genannten sauren Phosphorsäureester. Als fluorierte Alkohole seien insbesondere n-C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanole genannt, die mindestens ein Fluoratom, bevorzugt mindestens 5 Fluoratome pro Molekül aufwei-

sen. Als nicht-fluorierte Alkohole seien insbesondere fluorfreie n-C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanole genannt.

Ganz besonders bevorzugt sind saure Phosphorsäureester der allgemeinen Formel III

5

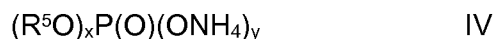


in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

- 10 R<sup>F</sup> gewählt aus F(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>z</sub>  
 z ist eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 9, bevorzugt bis 7,  
 x steht für 1 oder 2,  
 y steht für 2 oder 1,  
 wobei x + y = 3,

15

und saure Phosphorsäureester der allgemeinen Formel IV



- 20 wobei R<sup>5</sup> gewählt ist aus n-C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, bevorzugt bis C<sub>18</sub>-Alkyl, beispielsweise n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl und n-Eicosyl, insbesondere n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl

- 25 und die übrigen Variablen wie vorstehend definiert sind.

Im erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren eingesetzte wässrige Formulierung kann vorzugsweise

- (C) mindestens einen Entschäumer, der im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch  
 30 als Schaumdämpfungsmittel oder Entschäumer (C) bezeichnet werden kann, enthalten.

Geeignete Entschäumer (C) sind insbesondere gewählt aus mehrfach alkoxyliertem Glycerin, beispielsweise 2 bis 20-fach ethoxyliertes Glycerin, Polypropylenoxid, beispielsweise mit 10 bis 50 Polypropylenoxideinheiten pro Molekül, und bevorzugt  
 35 Phosphorsäuretri-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylestern. Dabei können in Phosphorsäuretri-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylestern die C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylreste verschieden sein oder vorzugsweise gleich, und sie können unverzweigt sein, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl, oder vorzugsweise verzweigt, insbesondere iso-Propyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, 3-Pentyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, iso-Amyl, ganz besonders bevorzugt ist iso-Butyl.  
 40

Ein ganz besonders bevorzugter Entschäumer (C) ist Phosphorsäuretri-isobutylester, auch Triisobutylphosphat genannt.

5 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die im erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren eingesetzte wässrige Formulierung mindestens ein organisches Amin (D) enthalten, vorzugsweise ein Ethanolamin wie beispielsweise Monoethanolamin, N,N-Diethanolamin, N,N,N-Triethanolamin, N-Methyldiethanolamin oder N,N-Dimethyl-N-ethanolamin.

10 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die im erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren eingesetzte wässrige Formulierung mindestens ein Alkalimetallsalz enthalten.

15 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die im erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren eingesetzte wässrige Formulierung mindestens ein organisches Lösungsmittel (E), vorzugsweise ein organisches Lösungsmittel, das mit Wasser mischbar ist. Besonders bevorzugt sind C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohole, insbesondere Ethanol und Isopropanol, weiterhin Isobutanol, n-Butanol, Butyldiglykol (Diethylenglykol-mono-n-butylether) und Methanol.

20 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die im erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren eingesetzte wässrige Formulierung mindestens eine Polymerdispersion (F). Unter Polymerdispersion (F) wird dabei eine vorzugsweise wässrige Dispersion eines carbonsäuregruppen-haltigen Polymers oder Copolymers  
25 verstehen, das verschieden ist von Copolymer (A). Als Beispiele für geeignete Polymere und Copolymere sind zu nennen: Homo- und Copolymere der (Meth)acrylsäure mit 50 bis 100 Gew.-% eingebauter (Meth)acrylsäure, insbesondere Acrylsäurehomopolymere und Copolymere der (Meth)acrylsäure mit Methyl(meth)acrylat oder Vinylaromaten wie Styrol. Weiterhin sind Polyurethane zu nennen,  
30 die im Mittel mindestens ein carbonsäuregruppen-haltiges Molekül pro Molekül Polyurethan eingebaut enthalten. Vorzugsweise handelt es sich bei eingebautem carbonsäuregruppen-haltigem Molekül um 1,1-Dimethylolessigsäure, 1,1-Dimethylolbuttersäure oder bevorzugt um 1,1-Dimethylolpropionsäure. Weiterhin ist Hydroxyessigsäure zu nennen, die als Stopper eingebaut sein kann.

35 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält im erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren eingesetzte im wesentlichen Paraffin-freie wässrige Formulierung  
im Bereich von 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-% Copolymer (A),  
40 vorzugsweise im Bereich von 0,0001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 8 Gew.-% anionisches oder nichtionisches Tensid (B),

- vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 8 Gew.-% Entschäumer (C),  
im Bereich von null bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 8 Gew.-% organisches Amin (D) oder Alkalimetallsalz,  
5 im Bereich von null bis 60 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-% organisches Lösungsmittel (E),  
im Bereich von null bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% Polymerdispersion (F),  
10 der Rest ist bevorzugt Wasser, das salzhaltig sein kann oder vorzugsweise entsalzt ist, beispielsweise durch Destillation oder mit Hilfe eines Ionenaustauschers. Dabei sind Angaben in Gew.-% auf die gesamte im erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren eingesetzte wässrige Formulierung bezogen. Im Zusammenhang mit Polymerdispersion (F) beziehen sich die Angaben in Gew.-% außerdem auf den Feststoffanteil der Polymerdispersion (F).  
15

Das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren kann man beispielsweise durch Besprühen des zu beschichtenden Behälters aus Glas, Polyethylen oder Polyester durchführen. Dies kann so realisiert werden, dass die Behälter mittels einem oder  
20 mehreren Förderorganen durch einen Sprühnebel aus vorstehend beschriebener wässriger Formulierung bewegt werden. Es ist bevorzugt, dass der ganze Behälter aus Glas, Polyethylen oder Polyester mit wässriger Formulierung benetzt wird, um ein optimales Ergebnis zu erreichen.

25 In einer anderen Variante der vorliegenden Erfindung kann man Behälter aus Glas, Polyethylen oder Polyester in die vorstehend beschriebene wässrige Formulierung tauchen.

In einer anderen Variante der vorliegenden Erfindung kann man einen oder mehrere  
30 Gegenstände, beispielsweise einen oder mehrere Lappen, Tücher oder anderen Textilien, mit vorstehend beschriebener wässriger Formulierung benetzen und damit Behälter aus Glas, Polyethylen oder Polyester behandeln. Diese Variante empfiehlt sich insbesondere für kleine Anzahlen an zu behandelnden Behältern aus Glas, Polyethylen oder Polyester.

35 Zum Aushärten kann man thermisch behandeln, beispielsweise bei 30 bis 100°C trocknen, oder man kann an der Luft trocknen.

40 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Behälter aus Glas, Polyethylen oder Polyester, beschichtet nach dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren. Erfindungsgemäße Behälter aus Glas, Polyethylen oder Polyester zeigen eine deutlich geringere Neigung zum Verschmutzen als solche Behälter, die mit Paraffin

beschichtet sind. Außerdem weisen erfindungsgemäße Behälter aus Glas, Polyethylen oder Polyester eine vorzügliche Transparenz auf. Auch wenn die zu Grunde liegenden Behälter aus Glas, Polyethylen oder Polyester bereits Kratzer oder kleinere abgeplatzte Stellen aufweisen, sehen sie nach der erfindungsgemäßen Beschichtung  
5 sehr gut transparent aus und wirken wie unbeschädigt.

Außerdem lassen sich erfindungsgemäße Behälter aus Glas, Polyethylen oder Polyester leicht von der Beschichtung reinigen. Nach der Reinigung kann man erneut wässrige Formulierung auftragen und dadurch die Gebrauchsdauer und Häufigkeit  
10 von erfindungsgemäß beschichteten Behältern aus Glas, Polyester oder Polyethylen erhöhen.

In vielen Fällen kann man beobachten, dass sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichtete Behälter aus Glas, Polyethylen oder Polyester, die mit Fingerabdrücken versehen sind, mit einem trockenen Tuch, beispielsweise Vlies, Staubtuch, Küchentuch oder Papiertaschentuch, oder mit Watte reinigen lassen, ohne dass man  
15 einen großen Druck ausüben müsste.

Vorzugsweise weisen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichtete Behälter  
20 aus Glas, Polyethylen oder Polyester nach dem Trocknen eine Schichtdicke im Bereich von 1 bis 100 µm auf, bevorzugt 1,5 bis 50 µm. In einer Variante weisen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichtete Behälter aus Glas, Polyethylen oder Polyester nach dem Trocknen eine Schichtdicke im Bereich von 0,05 bis 100 µm auf, bevorzugt 0,1 bis 50 µm. Die Schichtdicke lässt sich beispielsweise durch Auswiegen  
25 ermitteln. Die Schichtdicke lässt sich weiterhin optisch, beispielsweise mikroskopisch ermitteln. Es ist auch möglich, unter der Annahme einer quantitativen Abscheidung von Copolymer (A) und Emulgator (B) eine Schichtdicke zu berechnen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind im wesentlichen Paraffin-  
30 freie wässrige Formulierungen, enthaltend

- (A) mindestens ein säuregruppenhaltiges wachsartiges Copolymer, gewählt aus
- (A1) partiell oxidierten Polyethylenwachsen mit einer Säurezahl im Bereich von 10 bis 100 mg KOH/g, bevorzugt 10 bis 50 mg KOH/g, bestimmt nach DIN 53402, und
  - 35 (A2) Copolymeren mit einer Schmelzefließrate (MFR) im Bereich von 1 bis 50 g/10 min, bevorzugt 5 bis 20 g/10 min, gemessen bei 160°C und einer Belastung von 325 g nach EN ISO 1133, besonders bevorzugt 7 bis 15 g/10 min, die einpolymerisiert enthalten
- (a) 60 bis 88 Gew.-%, bevorzugt 65 bis 80 Gew.-% Ethylen,
  - 40 (b) 12 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 35 Gew.-% mindestens eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, insbesondere (Meth)acrylsäure,

und das zumindest partiell mit Alkalimetall oder Amin neutralisiert ist, insbesondere mit Kalium oder Natrium, oder mit Amin, insbesondere Ammoniak oder mit organischem Amin wie beispielsweise  $\omega$ -Hydroxyalkylamin, neutralisiert ist, und wobei Angaben in Gew.-% sich auf das gesamte Copolymer (A2) beziehen

- 5 (B) gegebenenfalls mindestens ein nichtionisches oder anionisches Tensid,  
(C) gegebenenfalls mindestens einen Entschäumer,  
(D) gegebenenfalls mindestens ein organisches Amin,  
(E) gegebenenfalls mindestens ein organisches Lösungsmittel,  
(F) gegebenenfalls einer Polymerdispersion.

10

Erfindungsgemäße wässrige Formulierungen sind zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders gut geeignet.

- 15 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man nichtionisches Tensid (B) aus zwei bis dreißigfach, bevorzugt drei- bis siebenfach alkoxylierten Oxo- und Fettalkoholen.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man anionisches Tensid aus fluorierten Tensiden.

20

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Entschäumer (C) aus mehrfach alkoxyliertem Glycerin, Polypropylenoxid und Phosphorsäuretri-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylestern.

- 25 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei Entschäumer (C) um Triisobutylphosphat.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält erfindungsgemäße im wesentlichen Paraffin-freie wässrige Formulierung

- 30 im Bereich von 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-% Copolymer (A),  
im Bereich von 0,0001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 5 Gew.-% anionisches oder nichtionisches Tensid (B),  
vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 8 Gew.-% Entschäumer (C),  
35 vorzugsweise im Bereich von null bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 8 Gew.-% organisches Amin (D),  
im Bereich von null bis 60 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-% organisches Lösungsmittel (E),  
im Bereich von null bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% Polymerdispersion  
40 (F),

der Rest ist vorzugsweise Wasser, das salzhaltig sein kann oder vorzugsweise entsalzt ist, beispielsweise durch Destillation oder mit Hilfe eines Ionenaustauschers. Dabei sind Angaben in Gew.-% auf die gesamte erfindungsgemäße wässrige Formulierung bezogen. Im Zusammenhang mit Polymerdispersion (F) beziehen sich die  
5 Angaben in Gew.-% außerdem auf den Feststoffanteil der Polymerdispersion (F).

Weitere Einzelheiten zu Copolymer (A), anionischen bzw. nichtionischen Tensiden (B), Entschäumer (C), organischem Amin (D), organischen Lösungsmitteln (E) und Polymerdispersion (F) sind vorstehend beschrieben.

10

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben erfindungsgemäße wässrige Formulierungen einen pH-Wert im Bereich von 7 bis 14, bevorzugt von 7,5 bis 12 und ganz besonders bevorzugt von 8 bis 11,5.

15 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen erfindungsgemäße wässrige Formulierungen einen Feststoffgehalt im Bereich von 1,0101 bis 45 Gew.-% auf, bevorzugt sind 3 bis 35 Gew.-%.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Formulierungen, im Folgenden auch erfindungsgemäßes Herstellverfahren genannt. Das erfindungsgemäße Herstellverfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man

(A) mindestens ein säuregruppenhaltiges wachsartiges Copolymer, gewählt aus  
(A1) partiell oxidierten Polyethylenwachsen mit einer Säurezahl im Bereich von  
25 10 bis 100 mg KOH/g, bevorzugt 15 bis 50 mg KOH/g, bestimmt nach DIN 53402, und

(A2) Copolymeren mit einer Schmelzefließrate (MFR) im Bereich von 1 bis 50 g/10 min, gemessen bei 160°C und einer Belastung von 325 g nach EN ISO 1133, die einpolymerisiert enthalten

30 (a) 60 bis 88 Gew.-% Ethylen,  
(b) 12 bis 40 Gew.-% mindestens eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure,

zumindest partiell mit Alkalimetall oder Amin neutralisiert und

(B) gegebenenfalls mindestens ein nichtionisches oder anionisches Tensid,

35 (C) gegebenenfalls mindestens einen Entschäumer,

(D) gegebenenfalls mindestens ein organisches Amin,

(E) gegebenenfalls mindestens ein organisches Lösungsmittel,

(F) gegebenenfalls eine Polymerdispersion

40 miteinander in Wasser vermischt.

Vorzugsweise geht man so vor, dass man das erfindungsgemäße Herstellverfahren in zwei Schritten durchführt. In einem ersten Schritt neutralisiert man Copolymer (A) vollständig oder zumindest partiell, gegebenenfalls in Gegenwart von nichtionischem oder anionischem Tensid (B), in Wasser. Im zweiten Schritt fügt man Entschäumer (C) und – für den Fall, dass man im ersten Schritt kein nichtionisches oder anionisches Tensid (B) zugesetzt hat – auch noch mindestens ein nichtionisches oder anionisches Tensid (B) hinzu. Organisches Amin (D), Polymerdispersion (F) und organisches Lösungsmittel (E) kann man, so die Zugabe gewünscht ist, an jeder Stelle des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens zusetzen.

10

Es ist bevorzugt, den ersten Schritt des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens bei einer Temperatur durchzuführen, die oberhalb des Schmelzpunkts von Copolymer (A) liegt.

15 In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung geht man zur Durchführung des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens von einem oder mehreren der oben beschriebenen Copolymere (A) aus. Copolymere (A) platziert man in einem Gefäß, beispielsweise einem Kolben, einem Autoklav oder einem Kessel und erwärmt das oder die Copolymere (A), Wasser und eine oder mehrere basische Alkalimetallverbindungen, Ammoniak oder organisches Amin (D) und gegebenenfalls weitere Bestandteile. Man kann weitere Bestandteile zufügen, beispielsweise nichtionisches oder anionisches Tensid (B), wobei die Reihenfolge der Zugabe beliebig ist. Wenn die Temperatur zur Durchführung des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens über 100°C liegen soll, ist es vorteilhaft, unter erhöhtem Druck zu arbeiten und das Gefäß entsprechend zu wählen. Man homogenisiert die entstehende Emulsion, beispielsweise durch mechanisches oder pneumatisches Rühren oder durch Schütteln. Man erwärmt vorteilhaft auf eine Temperatur über den Schmelzpunkt des oder der Copolymere (A). Vorteilhaft erwärmt man auf eine Temperatur, die mindestens 10°C, besonders vorteilhaft auf eine Temperatur, die mindestens 30°C über dem Schmelzpunkt des oder der Copolymere (A) liegt.

30

Setzt man mehrere verschiedene Copolymere (A) ein, so erwärmt man auf eine Temperatur, die über dem Schmelzpunkt des bei der höchsten Temperatur schmelzenden Copolymers (A) liegt. Vorteilhaft erwärmt man in dem Fall, dass man mehrere verschiedene Copolymere (A) einsetzt, auf eine Temperatur, die mindestens 10°C über dem Schmelzpunkt des bei der höchsten Temperatur schmelzenden Copolymers (A) liegt. Besonders vorteilhaft erwärmt man in dem Fall, dass man mehrere verschiedene Copolymere (A) einsetzt, auf eine Temperatur, die mindestens 30°C über dem Schmelzpunkt des bei der höchsten Temperatur schmelzenden Copolymers (A) liegt.

40

Anschließend lässt man die so hergestellte wässrige Formulierung abkühlen, vorzugsweise kühlt man sie ab. Vor, während oder nach dem Abkühlen kann man min-

destens ein nichtionisches oder anionisches Tensid (B) oder Entschäumer (C) oder Polymerdispersion (F) zusetzen, falls gewünscht, aber noch nicht geschehen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Herstellverfahren hergestellten wässrigen Formulierungen zeichnen sich durch gute Lagerstabilität aus und lassen sich gut im oben beschriebenen erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren einsetzen.

Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

10

Herstellung von Copolymer (A2.1)

In einem Hochdruckautoklaven, wie er in der Literatur beschrieben ist (M. Buback et al., Chem. Ing. Tech. 1994, 66, 510), wurden Ethylen und Methacrylsäure copolymerisiert. Dazu wurde Ethylen (12,0 kg/h) unter dem Reaktionsdruck von 1700 bar in den Hochdruckautoklaven kontinuierlich eingespeist. Getrennt davon wurde 0,71 kg/h (0,72 l/h) Methacrylsäure mit einem Kompressor zunächst auf einen Zwischendruck von 260 bar verdichtet und anschließend mit Hilfe eines weiteren Kompressors unter dem Reaktionsdruck von 1700 bar in den Hochdruckautoklaven kontinuierlich eingespeist. Die maximale Innentemperatur des Hochdruckreaktors betrug etwa 220°C. Man erhielt 2,9 kg/h Copolymer (A2.1), was einem Ethylenumsatz von 18% entsprach, mit den unten ersichtlichen analytischen Daten.

Ethylengehalt: 72,8 Gew.-%, Gehalt Methacrylsäure 27,2 Gew.-%, Säurezahl: 170 mg KOH/g, Schmelztemperatur: 79,3 °C, Dichte: 0,961 g/cm<sup>3</sup>.

Die MFR von Copolymer (A2.1) betrug 10,3 g/10 min, bestimmt bei einer Belastung von 325 g bei einer Temperatur von 160°C.

Der Gehalt an Ethylen und Methacrylsäure in Copolymer (A2.1) wurde NMR-spektroskopisch bzw. durch Titration (Säurezahl) bestimmt. Die Säurezahl des Copolymers (A2.1) wurde titrimetrisch nach DIN 53402 bestimmt. Der KOH-Verbrauch korrespondiert mit dem Methacrylsäure-Gehalt im Copolymer (A2.1).

Die Dichte wurde bestimmt nach DIN 53479. Der Schmelzbereich wurde bestimmt durch DSC (Differential scanning calorimetry, Differentialthermoanalyse) nach DIN 51007 bestimmt.

## 2. Herstellung von erfindungsgemäßen Formulierungen

In einem 2-Liter-Autoklaven mit Ankerrührer wurden 206,8 g Copolymer (A2.1) vorgelegt. Es wurde 36,3 g KOH zugesetzt, mit destilliertem Wasser auf einen Liter aufgefüllt und unter Rühren auf 98°C erhitzt. Nach 180 Minuten Rühren bei 98°C wurde

innerhalb von 15 Minuten auf Zimmertemperatur abgekühlt. Man erhielt eine 21 Gew.-% Emulsion von Copolymer (A2.1), das mit KOH neutralisiert war.

- 5 In einem Rührgefäß vermischte man die in Tabelle 1 angegebene Mengen Emulsion von Copolymer (A2.1), weiterhin destilliertes Wasser, nicht-ionisches oder anionisches Tensid (B), Entschäumer (C.1) und gegebenenfalls Diethanolamin (D.1) zu. Man erhielt die erfindungsgemäßen Formulierungen F-1 bis F-8.

Tabelle 1: Herstellung von erfindungsgemäßen Formulierungen F-1 bis F-8

Nr.	Emulsion von Copolymer (A2.1), [g]	(B.1) [g]	(B.2) [g]	Entschäumer (C.1) [g]	Diethanolamin (D.1) [g]	Wasser [g]
F-1	400	-	15	5	-	580
F-2	400	10	-	5	-	585
F-3	400	10	15	5	-	570
F-4	400	-	15	5	10	575
F-5	400	10	-	5	10	575
F-6	200	-	15	5	-	780
F-7	400	10	-	5	10	575
F-8	400	20	-	5	10	565
F-9	400	10	-	5	10	375
F-10	400	10	-	5	10	-

Abkürzungen:

(B.1): C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Oxoalkohol, ethoxyliert mit 3 mol Ethylenoxid/mol C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Oxoalkohol

5 (B.2): Im Verhältnis 99 : 1 mit Wasser verdünnte 40 Gew.-% Lösung von einem 1:1-Gemisch (Gewichtsanteile) von

F(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)-P(O)(ONH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und [F(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>P(O)(ONH<sub>4</sub>)

in Wasser/Isopropanol (Gewichtsanteile: 3:1)

10 (Anmerkung: 99 Gew.-Teile Wasser, 1 Gew.-Teil der 40 Gew.-% Lösung an Fluortensid)

(C.1): Triisobutylphosphat

Erfindungsgemäße Formulierung F-10 enthielt weiterhin 200 g Butyldiglykol (Diethylenglykol-mono-n-butylether).

15 Erfindungsgemäße Formulierung F-11 enthielt weiterhin 575 g Butyldiglykol.

Zur Herstellung von Vergleichsformulierung V-F-9 wurde 400 g Dispersion D1 aus WO 2004/108601 mit 10 g (B.2), 5 g Entschäumer (C.1) und 585 g destilliertem Wasser vermischt.

20

3. Erfindungsgemäße Beschichtung von Behältern aus Glas, Polyethylen oder Polyester

25 Man trug mit Hilfe eines feuchten Tuchs eine erfindungsgemäße Formulierung F-1 bis F-10 auf eine 1-Liter-Flasche aus zerkratztem Glas (etwa 2 Kratzer/cm<sup>2</sup>, mittlere Länge der Kratzer: 5 mm) auf und ließ an der Luft trocknen. Man erhielt erfindungsgemäß beschichtete Glasflaschen. Die Dicke der Beschichtung betrug im Mittel 3 bis 15 µm. Die erfindungsgemäß beschichteten Glasflaschen wiesen ein gefälliges Aussehen auf und wirkten vollkommen transparent, so dass der Inhalt gut zu erkennen war. Außerdem ließen sich Papieretiketten gut aufkleben.

30

Man trug mit Hilfe eines feuchten Tuchs eine erfindungsgemäße Formulierung F-1 bis F-10 auf eine 0,5-Liter-Flasche aus zerkratztem Polyester (etwa 2 Kratzer/cm<sup>2</sup>, mittlere Länge der Kratzer: 3 mm) auf und ließ an der Luft trocknen. Man erhielt erfindungsgemäß beschichtete Polyesterflaschen. Die Dicke der Beschichtung betrug im Mittel 3 bis 15 µm. Die erfindungsgemäß beschichteten Polyesterflaschen wiesen ein gefälliges Aussehen auf und wirkten vollkommen transparent, so dass der Inhalt gut zu erkennen war. Außerdem ließen sich Papier- und Kunststoffetiketten gut aufkleben.

10

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten von Behältern aus Glas, Polyethylen oder Polyester, dadurch gekennzeichnet, dass man sie mit einer im wesentlichen Paraffin-  
5 freien wässrigen Formulierung behandelt, die enthält  
(A) mindestens ein säuregruppenhaltiges wachsartiges Copolymer, gewählt  
aus  
(A1) partiell oxidierten Polyethylenwachsen mit einer Säurezahl im Bereich  
von 10 bis 100 mg KOH/g, bestimmt nach DIN 53402, und  
10 (A2) Copolymeren mit einer Schmelzefließrate (MFR) im Bereich von 1 bis  
50 g/10 min, gemessen bei 160°C und einer Belastung von 325 g nach EN  
ISO 1133, die einpolymerisiert enthalten  
(a) 60 bis 88 Gew.-% Ethylen,  
(b) 12 bis 40 Gew.-% mindestens eine ethylenisch ungesättigte  
15 Carbonsäure,  
und die zumindest partiell mit Alkalimetall oder Amin neutralisiert sind,  
(B) gegebenenfalls mindestens ein nichtionisches oder anionisches Tensid,  
(C) gegebenenfalls mindestens einen Entschäumer,  
(D) gegebenenfalls mindestens ein organisches Amin,  
20 (E) gegebenenfalls mindestens ein organisches Lösungsmittel.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die äußere  
Oberfläche von Behältern beschichtet.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man nicht-  
ionisches Tensid (B) wählt aus drei- bis siebenfach alkyoxylierten Oxo- und  
Fettalkoholen.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man anio-  
nisches Tensid (B) wählt aus sauren Phosphorsäureestern von fluorierten Al-  
30 koholen.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass  
man das Behandeln ausführt als Tauchen oder Besprühen.
- 35 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass  
es sich bei ethylenisch ungesättigter Carbonsäure (b) um (Meth)acrylsäure  
handelt.
- 40 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass  
Entschäumer (C) gewählt wird aus mehrfach alkoxyliertem Glycerin, Polypro-  
pylenoxid und Phosphorsäuretri-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylestern.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Entschäumer (C) um Triisobutylphosphat handelt.
- 5 9. Behälter, beschichtet nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8.
10. Behälter nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Flaschen handelt.
- 10 11. Im wesentlichen Paraffin-freie wässrige Formulierung, enthaltend  
(A) mindestens ein säuregruppenhaltiges wachsartiges Copolymer, gewählt aus  
15 (A1) partiell oxidierten Polyethylenwachsen mit einer Säurezahl im Bereich von 10 bis 100 mg KOH/g, bestimmt nach DIN 53402, und  
(A2) Copolymeren mit einer Schmelzefließrate (MFR) im Bereich von 1 bis 50 g/10 min, gemessen bei 160°C und einer Belastung von 325 g nach EN ISO 1133, die einpolymerisiert enthalten  
20 (a) 60 bis 88 Gew.-% Ethylen,  
(b) 12 bis 40 Gew.-% mindestens eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure,  
und die zumindest partiell mit Alkalimetall oder Amin neutralisiert sind,  
(B) mindestens ein nichtionisches oder anionisches Tensid,  
(C) mindestens einen Entschäumer,  
25 (D) gegebenenfalls mindestens ein organisches Amin,  
(E) gegebenenfalls mindestens ein organisches Lösungsmittel.
12. Wässrige Formulierung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass nichtionisches Tensid (B) gewählt ist aus drei- bis siebenfach alkyoxylierten  
30 Oxo- und Fettalkoholen.
13. Wässrige Formulierung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass anionisches Tensid gewählt ist aus fluorierten Tensiden.
- 35 14. Wässrige Formulierung nach einem der Ansprüche 10 bis 12 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei ethylenisch ungesättigter Carbonsäure (b) um (Meth)acrylsäure handelt.
- 40 15. Wässrige Formulierung nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass Entschäumer (C) gewählt wird aus mehrfach alkoxyliertem Glycerin, Polypropylenoxid und Phosphorsäuretri-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylestern.

16. Wässrige Formulierung nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Entschäumer (C) um Triisobutylphosphat handelt.
- 5 17. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Formulierungen nach einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass man
- (A) mindestens ein säuregruppenhaltiges wachsartiges Copolymer, gewählt aus
- 10 (A1) partiell oxidierten Polyethylenwachsen mit einer Säurezahl im Bereich von 10 bis 100 mg KOH/g, bestimmt nach DIN 53402, und
- (A2) Copolymeren mit einer Schmelzefließrate (MFR) im Bereich von 1 bis 50 g/10 min, gemessen bei 160°C und einer Belastung von 325 g nach EN ISO 1133, die einpolymerisiert enthalten
- 15 (a) 60 bis 88 Gew.-% Ethylen,
- (b) 12 bis 40 Gew.-% mindestens eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure,
- und die zumindest partiell mit Alkalimetall neutralisiert sind,
- (B) mindestens ein nichtionisches oder anionisches Tensid,
- (C) mindestens einen Entschäumer,
- 20 (D) gegebenenfalls mindestens ein organisches Amin,
- (E) gegebenenfalls mindestens ein organisches Lösungsmittel
- miteinander in Wasser vermischt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2009/055637

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C09D123/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) 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 practical, search terms used) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/009909 A1 (BASF AG [DE]; FECHTENKOETTER ANDREAS [DE]; DUETTRA BERND [DE]; EHLE MI) 25 January 2007 (2007-01-25) the whole document	1-17
X	WO 2007/137963 A1 (BASF AG [DE]; PFISTNER HEIKE [DE]; FECHTENKOETTER ANDREAS [SG]; MAEHLI) 6 December 2007 (2007-12-06) the whole document	1-17
X,P	WO 2009/033892 A1 (BASF SE [DE]; WEBER DIETER [DE]; DUETTRA BERND [DE]) 19 March 2009 (2009-03-19) the whole document	1-17
----- -/--		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</span> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents:</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> </div> <div style="flex: 1;"> <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 when the document is taken alone</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>*G* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
21 July 2009	29/07/2009	
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  Van Golde, Lambertus	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2009/055637

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2008/092853 A1 (BASF SE [DE]; KELLER CLAUDIA [DE]; DUETTRA BERND [DE]) 7 August 2008 (2008-08-07) the whole document page 4, line 1 - page 4, line 3; claims 10-16 -----	1-17
A	EP 1 364 976 A1 (BASF AG [DE]) 26 November 2003 (2003-11-26) the whole document -----	1-17

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/055637

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007009909	A1	25-01-2007	DE 102005034215 A1 EP 1910482 A1 US 2008200604 A1	25-01-2007 16-04-2008 21-08-2008
WO 2007137963	A1	06-12-2007	CN 101454410 A EP 2029679 A1	10-06-2009 04-03-2009
WO 2009033892	A1	19-03-2009	NONE	
WO 2008092853	A1	07-08-2008	NONE	
EP 1364976	A1	26-11-2003	CN 1458176 A DE 10221804 A1 JP 2004156008 A	26-11-2003 27-11-2003 03-06-2004

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

INV. C09D123/08

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

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

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2007/009909 A1 (BASF AG [DE]; FECHTENKOETTER ANDREAS [DE]; DUETTRA BERND [DE]; EHLE MI) 25. Januar 2007 (2007-01-25) das ganze Dokument	1-17
X	WO 2007/137963 A1 (BASF AG [DE]; PFISTNER HEIKE [DE]; FECHTENKOETTER ANDREAS [SG]; MAEHLI) 6. Dezember 2007 (2007-12-06) das ganze Dokument	1-17
X,P	WO 2009/033892 A1 (BASF SE [DE]; WEBER DIETER [DE]; DUETTRA BERND [DE]) 19. März 2009 (2009-03-19) das ganze Dokument	1-17
	----- -/-	

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

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

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

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

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

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

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

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Juli 2009

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/07/2009

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

Van Golde, Lambertus

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	WO 2008/092853 A1 (BASF SE [DE]; KELLER CLAUDIA [DE]; DUETTRA BERND [DE]) 7. August 2008 (2008-08-07) das ganze Dokument Seite 4, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 3; Ansprüche 10-16	1-17
A	EP 1 364 976 A1 (BASF AG [DE]) 26. November 2003 (2003-11-26) das ganze Dokument	1-17

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/055637

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2007009909 A1	25-01-2007	DE 102005034215 A1	25-01-2007
		EP 1910482 A1	16-04-2008
		US 2008200604 A1	21-08-2008
WO 2007137963 A1	06-12-2007	CN 101454410 A	10-06-2009
		EP 2029679 A1	04-03-2009
WO 2009033892 A1	19-03-2009	KEINE	
WO 2008092853 A1	07-08-2008	KEINE	
EP 1364976 A1	26-11-2003	CN 1458176 A	26-11-2003
		DE 10221804 A1	27-11-2003
		JP 2004156008 A	03-06-2004