

(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
12. Oktober 2017 (12.10.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/174436 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C07C 69/54 (2006.01) C09D 133/08 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2017/057567
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
30. März 2017 (30.03.2017)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
16164358.0 8. April 2016 (08.04.2016) EP
- (71) **Anmelder:** BASF SE [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein (DE).
- (72) **Erfinder:** HAAF-KLEINHUBBERT, Christina; Königsbergerstr. 96, 69502 Hemsbach (DE). ZARBAKHS, Sirius; Neustadterstr 25, 67117 Limburgerhof (DE). BARO, Juergen; Im Unteren Zehen 19, 73732 Esslingen (DE). BECKER, Katrin; Steubenstr. 54, 68163 Mannheim (DE). BLANCHOT, Mathieu; Sudetenstrasse 2, 67245 Lamsheim (DE). MIRTSCHIN, Sebastian; Q7 12b, 68161 Mannheim (DE).
- (74) **Anwalt:** BASF IP ASSOCIATION; BASF SE, G-FLP - C006, 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) **Title:** TRIMETHYLOLPROPANE DERIVATIVES

(54) **Bezeichnung :** TRIMETHYLOLPROPAN-DERIVATE

(57) **Abstract:** The invention relates to trimethylolpropane derivatives (I) which can be obtained by reacting compositions (II) with (meth)acrylic acid, said compositions (II) being compositions which can be obtained by attaching ethylene oxide to trimethylolpropane, wherein the compositions (II) have an HV (hydroxyl value) ranging from 538 to 572 mg KOH/g, measured according to DIN 53240. The reaction ratios of the reactants when reacting the compositions (II) with (meth)acrylic acid are set such that 0.8 to 1.3 mol of (meth)acrylic acid is used per mol of OH groups of the compositions (II). The compounds (I) are suitable for coating the surfaces of solids substrates, such as wood and paper for example.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft Trimethylolpropan-Derivate (I), erhältlich durch Umsetzung von Zusammensetzungen (II) mit (Meth)acrylsäure, wobei es sich bei den Zusammensetzungen (II) um Zusammensetzungen handelt, die dadurch erhältlich sind, dass man Ethylenoxid an Trimethylolpropan anlagert, wobei die Zusammensetzungen (II) eine OHZ (Hydroxylzahl) im Bereich von 538 bis 572 mg KOH/g - gemessen nach DIN 53240 - aufweisen, wobei man bei der Umsetzung der Zusammensetzungen (II) mit (Meth)acrylsäure die Umsetzungsverhältnisse der Reaktanden so einstellt, dass man pro mol OH-Gruppen der Zusammensetzungen (II) 0,8 bis 1,3 mol (Meth)acrylsäure einsetzt. Die Verbindungen (I) eignen sich zur Beschichtung der Oberflächen fester Substrate, wie z.B. Holz und Papier.



WO 2017/174436 A1

Trimethylolpropan-Derivate

5 Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft Trimethylolpropan-Derivate spezieller Struktur, die sich zur Beschichtung der Oberflächen fester Substrate, insbesondere von Holz und Papier, eignen.

Stand der Technik

- 10 **DE-A-102010044206** bestrebt strahlungshärtbare Gemische, erhältlich durch Umsetzung von (Meth)acrylsäure mit 3,0- bis 4,0-fach propoxyliertem Glycerin, gefolgt von der Entfernung überschüssiger (Meth)acrylsäure aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch mit Hilfe einer wässrigen Extraktion.
- 15 **EP-A-280,222** beschreibt Umsetzungsprodukte von Estern (i) der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und einem mehrwertigen Alkohol mit einem primären Monoamin (ii). Geeignete Ester (i) basieren beispielsweise auf Trimethylolpropan (vergl. Seite 2, Zeile 36). Es wird auch offenbart, dass die mehrwertigen Alkohole vor der Veresterung durch Alkoxylierung in höhermolekulare Etheralkohole überführt werden können (vergl. S. 2, Zeilen 41-44).
- 20 **EP-A-680,985** beschreibt ein Verfahren zur Herstellung strahlungshärtbarer Acrylate, wobei in einer ersten Stufe Hydroxyverbindungen mit (Meth)acrylsäure umgesetzt werden und das erhaltene Reaktionsprodukt anschließend in oder vor der sich anschließenden zweiten Stufe mit Epoxiden zur Reaktion gebracht wird. Bei den Hydroxyverbindungen kann es sich um Polyole handeln, insbesondere Trimethylolpropan, Glycerin oder Pentaerythrit. Die Polyole können oxalkyliert sein, wobei lediglich offenbart ist, der Oxalkylierungsgrad könne 0 bis 10 und vorzugsweise
25 1 bis 10 betragen.

Beschreibung der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Substanzen zur Verfügung zu stellen, die sich zur Beschichtung der Oberflächen fester Substrate, insbesondere Holz und Papier, eignen, wobei die Aushärtung der Beschichtung durch Strahlenhärtung, insbesondere mit UV-Licht, erfolgt. Die ausgehärteten Beschichtungen, insbesondere die UV-gehärteten Lacke, sollten dabei gute Eigenschaften in Bezug auf Härte und Elastizität aufweisen, die durch die messtechnischen Parameter Pendelhärte (nach König) und Erichsentiefung quantifiziert werden. Insbesondere sollte die Pendelhärte der Substanzen im Bereich von 116 bis 128 sec liegen bei gleichzeitiger Erichsentiefung von 1,8 bis 3,1 mm. Eine weitere Aufgabe war es, dass die Substanzen als solche guten Verlaufseigenschaften aufweisen, insbesondere auf gering gereinigten Oberflächen, so dass einerseits auf einen zusätzlichen Einsatz von Verlaufshilfsmitteln in UV-Lacken ganz oder teilweise verzichtet werden kann und andererseits eine Einsparung bzw. Reduzierung von aufwändigen Reinigungsschritten im Sinne einer Vorbehandlung eines zu beschichtenden Substrates möglich ist.

Gegenstand der Erfindung sind zunächst Trimethylolpropan-Derivate (I), erhältlich durch Umsetzung von Zusammensetzungen (II) mit (Meth)acrylsäure, wobei es sich bei den Zusammensetzungen (II) um Zusammensetzungen handelt, die dadurch erhältlich sind, dass man Ethylenoxid an Trimethylolpropan anlagert, wobei die Zusammensetzungen (II) eine OHZ (Hydroxylzahl) im Bereich von 538 bis 572 mg KOH/g – gemessen nach DIN 53240 – aufweisen, wobei man bei der Umsetzung der Zusammensetzungen (II) mit (Meth)acrylsäure die Umsetzungsverhältnisse der Reaktanden so einstellt, dass man pro mol OH-Gruppen der Zusammensetzungen (II) 0,8 bis 1,3 mol (Meth)acrylsäure einsetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform stellt man bei der Umsetzung der Zusammensetzungen (II) mit (Meth)acrylsäure die Umsetzungsverhältnisse der Reaktanden so ein, dass man pro mol OH-Gruppen der Zusammensetzungen (II) 1,08 bis 1,3 mol (Meth)acrylsäure einsetzt. Dabei ist der Einsatz von Acrylsäure bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die Zusammensetzungen (II) eine OHZ (Hydroxylzahl) im Bereich von 554 bis 572 mg KOH/g – gemessen nach DIN 53240 – auf.

Besonders bevorzugt sind diejenigen Substanzen (I), deren Pendelhärte (nach König) im Bereich von 116 bis 128 sec liegt, bei gleichzeitiger Erichsentiefung von 1,8 bis 3,1 mm.

Insbesondere bevorzugt sind diejenigen Substanzen (I), deren Pendelhärte (nach König) im Bereich von 116 bis 128 sec liegt, bei gleichzeitiger Erichsentiefung von 1,8 bis 3,1 mm und die
5 zugleich folgende Eigenschaften aufweisen: Viskosität – gemessen in Substanz mit einem Brookfield-Viskosimeter bei 25 °C bei 1000 s⁻¹ gemäß DIN EN ISO 3219/A.3 – unterhalb von 100 mPas liegt.

In einer weiteren Ausführungsform liegt die Hazenfarbzahl (bestimmt gemäß DIN EN ISO 6162,
10 vergleiche dazu den Beispielteil der vorliegenden Anmeldung) der Substanzen (I) unterhalb von 30.

In einer Ausführungsform weisen die Substanzen (I) eine Säurezahl – bestimmt gemäß ISO 3682 – von weniger als 50 und insbesondere weniger als 10 mg KOH/g auf.

15 Die Zusammensetzungen (II) können an sich nach allen dem Chemiker einschlägig bekannten Verfahren hergestellt werden. Insbesondere stellt man die Zusammensetzungen (II) dadurch her, dass man Ethylenoxid in Gegenwart einer Base, vorzugsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Natriummethanolat, mit Trimethylolpropan bei erhöhter Temperatur umsetzt. Bei den
20 Zusammensetzungen (II) handelt es sich im wesentlichen um Mischungen von Trimethylolpropan, Oligo-Trimethylolpropanen, ethoxyliertem Trimethylolpropan und ethoxylierten Oligo-Trimethylolpropanen. Vorzugsweise liegt der Anteil von Trimethylolpropan und Oligo-Trimethylolpropanen in den Zusammensetzungen (II) bei weniger als 0,35 mol-% - bezogen auf die gesamte Zusammensetzung (II).

25 Die für die Ethoxylierung von Trimethylolpropan als Katalysatoren einzusetzenden Basen können auch sein: Cäsiumhydroxid, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, N,N'-Dimethylethanolamin, N,N'-Dimethylcyclohexylamin, Dimethylethylamin, Dimethylbutylamin, N,N'-dimethylanilin, 4-Dimethylaminopyridin, N,N'-Dimethylbenzylamin, Pyridin,
30 Imidazol, N-Methylimidazol, 2-Methylimidazol, 4-Methylimidazol, 5-Methylimidazol, 2-Ethyl-4-Methylimidazol, 2,4-Dimethylimidazol, 1-Hydroxypropylimidazol, 2,4,5-Trimethylimidazol, 2-Ethylimidazol, 2-Ethyl-4-Methylimidazol, N-Phenylimidazol, 2-Phenylimidazol, 4-Phenylimidazol, Guanidin, alkylierte Guanidine, 1,1,3,3-Tetramethylguanidin, ferner überbrück-

te Substanzen wie beispielsweise 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en, 1,5-Diazobicyclo[4.3.0]-non-5-en, 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en und Phosphazen.

Die Verbindungen (I) können an sich nach allen dem Chemiker einschlägig bekannten Verfahren hergestellt werden.

5
Vorzugsweise stellt man die Verbindungen (I) wie folgt her: Man setzt die Zusammensetzungen (II) mit (Meth)acrylsäure um, wobei man bei der Umsetzung der Zusammensetzungen (II) mit (Meth)acrylsäure die Umsetzungsverhältnisse der Reaktanden so einstellt, dass man pro mol OH-Gruppen der Zusammensetzungen (II) 0,8 bis 1,3 mol (Meth)acrylsäure einsetzt. Sofern in
10 dem resultierenden Produktgemisch noch freie Acrylsäure vorhanden ist, wird diese vorzugsweise entfernt, insbesondere durch Abdestillation und/oder Auswaschen.

Sofern überschüssige Acrylsäure durch Auswaschen entfernt wird gilt: Für das Auswaschen wird vorzugsweise eine Extraktion mit wässrigem Medium herangezogen (vergleiche hierzu beispielsweise die einschlägige Offenbarung der DE-A-102010044206).
15

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind Beschichtungsmassen enthaltend ein oder mehrere Trimethylolpropan-Derivate (I). Bevorzugt sind dabei Beschichtungsmassen, bei deren Verbindungen (I) es sich um Umsetzungsprodukte von Zusammensetzungen (II) mit Acrylsäure handelt.
20

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist die Verwendung der Verbindungen (I) zur Beschichtung der Oberflächen fester Substrate. Dabei ist die Art des Substrats an sich nicht beschränkt. Beispiele für geeignete Substrate sind beispielsweise Textil, Leder, Metall, Kunststoff, Glas, Holz, Papier oder Pappe. Bevorzugte Substrate sind Holz und Papier.
25

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist die Verwendung von Beschichtungsmassen enthaltend ein oder mehrere Trimethylolpropan-Derivate (I) zur Beschichtung der Oberflächen fester Substrate. Dabei ist die Art des Substrats an sich nicht beschränkt. Beispiele für geeignete Substrate sind beispielsweise Textil, Leder, Metall, Kunststoff, Glas, Holz, Papier oder Pappe. Bevorzugte Substrate sind Holz und Papier.
30

Der Begriff „Beschichtungsmassen“ umfasst jegliche Art von Zusammensetzungen, die auf die Oberfläche eines zu beschichtenden Substrates aufgetragen und anschließend - gegebenenfalls nach vorheriger Trocknung – ausgehärtet wird. Insbesondere schließt der Begriff „Beschichtungsmassen“ alle Lackarten ein.

5 Dabei ist – wie dem Fachmann bekannt – unter „Lack“ eine Beschichtungsmasse zu verstehen, die flüssig oder auch pulverförmig sein kann, und die in dünner Schicht dünn auf einen Gegenstand, also das zu beschichtende Substrat, aufgetragen wird und dann ausgehärtet wird. Vergleiche hierzu auch den unten stehenden Abschnitt zum Begriff „Beschichten“.

10 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen können neben den Verbindungen (I) zusätzlich weitere lacktypische Additive enthalten, beispielsweise Antioxidantien, Stabilisatoren, Aktivatorn (Beschleuniger), Füllmittel, Pigmente, Farbstoffe, antistatische Agentien, Flammschutzmittel, Verdicker, thixotrope Agentien, oberflächenaktive Agentien, Viskositätsmodifikatoren, Plas-
15 tifizierer oder Chelatbildner verwendet werden. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen neben den Verbindungen (I) auch weitere strahlungshärtbare Komponenten enthalten, die nicht von der Formel (I) umfasst sind.

Als Verdicker kommen neben radikalisch (co)polymerisierten (Co)Polymerisaten, übliche organische und anorganische Verdicker wie Hydroxymethylcellulose oder Bentonit in Betracht.

20 Als Chelatbildner können z.B. Ethylendiaminessäure und deren Salze sowie β -Diketone verwendet werden.

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® -Marken der Ciba-Spezialitätenchemie) und Benzophenone.
30 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-piperi-dyl)sebacinat, eingesetzt werden. Stabilisato-

ren werden üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die in der Zubereitung enthaltenen festen Komponenten, eingesetzt.

Pigmente können ebenfalls in den Beschichtungsmassen enthalten sein. Pigmente sind gemäß
5 CD Römpp Chemie Lexikon – Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995 unter Verweis auf DIN 55943 partikelförmige "im Anwendungsmedium praktisch unlösliche, anorganische oder organische, bunte oder unbunte Farbmittel". Praktisch unlöslich bedeutet dabei eine Löslichkeit bei 25 °C unter 1 g / 1000 g Anwendungsmedium, bevorzugt unter 0,5, besonders bevorzugt unter 0,25, ganz besonders bevorzugt unter 0,1 und insbesondere unter 0,05 g
10 / 1000 g Anwendungsmedium.

Wird ein Pigment eingesetzt, so ist darauf zu achten, dass entweder die Härtung mit Elektronenstrahlen durchgeführt wird oder dass ein Photoinitiator verwendet wird, der trotz der Pigmentierung durch die eingestrahlte Strahlung aktiviert werden kann, beispielsweise indem der Photoinitiator eine signifikante Absorbanz in einem Wellenlängenbereich aufweist, in dem das Pigment für die eingestrahlte Strahlung ausreichend durchlässig ist. Es stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar, kein Pigment zu verwenden und die Beschichtungsmasse in Klarlacken einzusetzen.

20 Beispiele für Pigmente umfassen beliebige Systeme von Absorptions- und/oder Effektpigmenten, bevorzugt Absorptionpigmente. Anzahl und Auswahl der Pigmentkomponenten sind dabei keinerlei Beschränkungen unterworfen. Sie können den jeweiligen Erfordernissen, beispielsweise dem gewünschten Farbeindruck, beliebig angepasst werden.

25 Unter Effektpigmenten sind alle Pigmente zu verstehen, die einen plättchenförmigen Aufbau zeigen und einer Oberflächenbeschichtung spezielle dekorative Farbeffekte verleihen. Bei den Effektpigmenten handelt es sich beispielsweise um alle in der Fahrzeug- und Industrielackierung üblicherweise einsetzbaren effektgebenden Pigmente. Beispiele für derartige Effektpigmente sind reine Metallpigmente; wie z.B. Aluminium-, Eisen- oder Kupferpigmente; Interferenzpigmente, wie z.B. titandioxidbeschichteter Glimmer, eisenoxidbeschichteter Glimmer, mischoxidbeschichteter Glimmer (z.B. mit Titandioxid und Fe_2O_3 oder Titandioxid und Cr_2O_3), metalloxidbeschichtetes Aluminium, oder Flüssigkristallpigmente.
30

Bei den farbgebenden Absorptionspigmenten handelt es sich beispielsweise um übliche in der Lackindustrie einsetzbare organische oder anorganische Absorptionspigmente. Beispiele für organische Absorptionspigmente sind Azopigmente, Phthalocyanin-, Chinacridon- und Pyrrolopyrrolpigmente. Beispiele für anorganische Absorptionspigmente sind Eisenoxidpigmente, Titandioxid und Ruß.

Sofern die Aushärtung der Beschichtungsmassen nicht mit Elektronenstrahlen, sondern mittels UV-Strahlung erfolgt, ist vorzugsweise wenigstens ein Photoinitiator enthalten, der die Polymerisation ethylenisch ungesättigter Doppelbindungen (C=C-Doppelbindungen) initiieren kann.

Ganz allgemein können alle dem Fachmann einschlägig bekannten Photoinitiatoren eingesetzt werden, wie sie beispielsweise in einschlägigen Fachpublikationen und Monographien beschrieben sind.

In Betracht kommen zum Beispiel:

- Mono- und/oder Bisacylphosphinoxide, etwa 2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphinoxid (Irgacure® TPO der BASF SE), Ethyl-2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinat (TPO-L der BASF SE), Bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid (Irgacure® 819 der BASF SE),
- 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, 4-Aminobenzophenon, 4'-Methoxyacetophenon, β -Methylanthrachinon, tert-Butylanthrachinon, Anthrachinoncarbonsäureester, Benzaldehyd, α -Tetralon, 9-Acetylphenanthren, 2-Acetylphenanthren, 10-Thioxanthenon, 3-Acetylphenanthren, 3-Acetyllindol, 9-Fluorenon, 1-Indanon, 1,3,4-Triacetylbenzol, Thioxanthen-9-on, Xanthen-9-on, 2,4-Dimethylthioxanthon, 2,4-Diethylthioxanthon, 2,4-Diisopropylthioxanthon, 2,4-Dichlorthioxanthon (DETX), 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 Phenylglyoxalsäureester-Typ.

Es können auch Gemische verschiedener Photoinitiatoren eingesetzt werden. 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.

Bevorzugte 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,
- 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon und
- ITX derivate 1-Isopropyl-thioxanthon, 2-Isopropyl-thioxanthon, 3-Isopropyl-thioxanthon, 4-Isopropyl-thioxanthon, 1-Chloro-4-poxy-9H-thioxanthon-9-on, und
- 2,4-Diethylthioxanthon (DETX).

Die Beschichtungsmassen 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 in den Beschichtungsmassen vorhandenen härtbaren Komponenten.

- 5 Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zum Beschichten der Oberflächen fester Substrate, wobei man ein oder mehrere Verbindungen (I) oder Beschichtungsmassen, die ein oder mehrere Verbindungen (I) enthalten, auf die Oberfläche eines festen Substrates aufbringt und anschließend eine Strahlenthärtung durchführt, insbesondere mittels UV-Licht. Bevorzugt ist dabei, dass es sich bei der Strahlenthärtung um eine Härtung mit UV-Licht der Wellenlänge im
10 Bereich von 200 bis 500 nm handelt.

Unter „Beschichten“, auch „coating“ genannt, sind dabei Verfahren zu verstehen, die dem Aufbringen einer festhaftenden Schicht auf die Oberfläche eines Werkstückes – dem Substrat – dienen. Die aufgetragene Schicht wird als Beschichtung bezeichnet. Die üblichen Beschichtungsverfahren unterscheiden sich durch die Art der Aufbringung der Beschichtungsmassen in chemische, mechanische, thermische und thermomechanische Verfahren. Im Rahmen der vorliegenden
15 Erfindung ist die UV-Härtung bevorzugt, die eine chemische Vernetzung der in den Beschichtungsmassen enthaltenen Verbindungen (I) induziert.

- 20 Die Beschichtung der Oberflächen fester Substrate mit den erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungen (I) erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, wobei man die gewünschte Verbindung (I) bzw. eine Beschichtungsmasse, die ein oder mehrere Verbindungen (I) enthält in der gewünschten Stärke auf das Substrat aufbringt und zumindest teilweise strahlungshärtet. Dabei ist eine vollständige Strahlenthärtung bevorzugt. Dieser Vorgang kann ge-
25 wünschensfalls ein- oder mehrfach wiederholt werden. Das Aufbringen auf das Substrat kann in bekannter Weise, z. B. durch Spritzen, Spachteln, Rakeln, Bürsten, Rollen, Walzen, Gießen, Laminieren, Hinterspritzen oder Co-Extrudieren, bevorzugt durch Spritzen und Walzen erfolgen. Als Spritzverfahren können z.B. Luftdruck-, Airless- oder Elektrostatik-Spritzverfahren Anwendung finden.

30 Die Beschichtungsstärke wird vorzugsweise so eingestellt, dass die Beschichtungsstärke des ungehärteten Acrylats in einem Bereich von etwa 3-1000g/m² und vorzugsweise 10-200g/m² liegt. Wie dem Fachmann bekannt, versteht man unter Trockenschichtdicke die Schichtdicke

einer getrockneten bzw. ausgehärteten Beschichtung. Der Begriff des Trocknens schließt dabei ein, dass in einer Beschichtungsmasse vorhandene Lösungsmittel, z.B. Wasser oder organische Lösungsmittel, verdunstet sind. Der Begriff des Aushärtens schließt dabei ein, dass eine Vernetzung der Beschichtungsmasse erfolgt. Es sei eigens betont, dass der Begriff der Trockenschichtdicke hier rein phänomenologisch zu verstehen ist als diejenige Schichtdicke, die eine getrocknete und/oder ausgehärteten Beschichtung aufweist.

Wie dem Fachmann bekannt ist unter Strahlenhärtung die radikalische Polymerisation von polymerisierbaren Verbindungen zu verstehen, die induziert wird durch elektromagnetische und/oder korpuskulare Strahlung. Der Einsatz von UV-Licht oder Elektronenstrahlung (Elektronenstrahlung; 150 bis 300 keV) ist bevorzugt. Insbesondere ist UV-Licht im Wellenlängenbereich von 200 bis 500 nm und insbesondere von 250 bis 400 nm bevorzugt.

Die Strahlenhärtung kann gewünschtenfalls bei höheren Temperaturen erfolgen. Bevorzugt ist dabei eine Temperatur oberhalb der T_g -Wertes des strahlungshärtbaren Bindemittels (T_g -Wert = Glasübergangstemperatur).

Die Strahlenhärtung kann unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre oder unter Inertgas erfolgen, wobei letzteres bevorzugt ist.

Neben einer Strahlenhärtung können noch weitere Härtungsmechanismen involviert sein, beispielsweise thermische-, Feuchtigkeits-, chemische und/oder oxidative Härtung.

Gegebenenfalls kann, wenn mehrere Schichten des Beschichtungsmittels übereinander aufgetragen werden, nach jedem Beschichtungsvorgang eine Trocknung und/oder Strahlenhärtung erfolgen.

Als Strahlungsquellen für die Strahlenhärtung geeignet sind z.B. Quecksilber-Niederdruckstrahler, -Mitteldruckstrahler mit Hochdruckstrahler sowie Leuchtstoffröhren, LED-Lampen, Impulsstrahler, Metallhalogenidstrahler, Laser, gepulste Lampen (Blitzlicht), Halogenlampen Elektronenblitzeinrichtungen, wodurch eine Strahlenhärtung ohne Photoinitiator möglich ist, oder Excimerstrahler.

Es können auch mehrere Strahlungsquellen für die Strahlenhärtung eingesetzt werden, z.B. zwei bis vier. Diese können gewünschtenfalls auch in jeweils unterschiedlichen Wellenlängenbereichen strahlen.

- 5 Die Bestrahlung kann gegebenenfalls auch unter Ausschluss von Sauerstoff, z. B. unter Inertgas-Atmosphäre, durchgeführt werden. Als Inertgase eignen sich vorzugsweise Stickstoff, Edelgase, Kohlendioxid, oder Verbrennungsgase.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist die Verwendung der Verbindungen (I) zur Herstellung von Michael-Addukten, die dadurch erhältlich sind, dass man die Verbindungen (I) mit Aminen
10 umsetzt. Unter Michael-Addition wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden, dass sich die Funktion NH eines Amins an eine C=C-Doppelbindung addiert. Dementsprechend muss ein zur Michael-Addition geeignetes Amin mindestens eine NH-Funktion aufweisen. Bevorzugt sind Amine, die mindestens eine primäre Aminogruppe, also eine Gruppe NH₂ aufweisen. Als
15 Amine besonders geeignet sind: Verbindungen mit primären oder sekundären Aminen mit einem Molgewicht unter 1000g/mol. Hierzu zählen beispielsweise primäre Monoamine wie C₁₋₂₀-Alkylamine, insbesondere n-Butylamin, n-Hexylamin, 2-Ethylhexylamin, Octadecylamin und cycloaliphatische Amine Cyclopentylamin oder Cyclohexylamin oder ethergruppenhaltige primäre Amine wie Methoxypropylamin.

- 20 Als sekundäre Amine zu nennen sind beispielsweise Di-C_{1-C20}-Alkylamine, insbesondere Diethylamin, Di-n-Butylamin, Di-n-Hexylamin, und Di-iso-Propylamin.

Als Verbindung mit primären oder sekundären Aminogruppen mit mindestens einer Hydroxygruppe genannt seine Alkanolamine, z.B. Mono- oder Diethanolamin, Dimethylethanolamin, Aminoethoxyethanol, 2-Aminopropan-1-ol und Di-iso-Propanolamin.

25

Beispiele

Mess- und Prüfmethoden

5 **Viskosität:** Die Viskosität der Substanzen als solche wurden gemessen mit einem Brookfield-Viskosimeter bei 25 °C, Geschwindigkeitsgefälle von 1000 s⁻¹, gemäß DIN EN ISO 3219/A.3.

Säurezahl: Gemessen nach DIN EN ISO 2114

OH-Zahl: Die Messung der OH-Zahl erfolgte gemäß DIN 53240

10 **Pendeldämpfung (PD):** Die Pendeldämpfung (oft auch als Pendelhärte bezeichnet) von Beschichtungen, die resultierten, wenn die zu prüfenden Substanzen auf die Oberflächen fester Substrate aufgebracht und mittels UV-Strahlung gehärtet worden waren, die sogenannten Pendelhärte nach König, wurden gemessen nach DIN 53157. Bei dieser Methode wird die Pendeldämpfung in Sekunden angegeben.

15 **Erichsentiefung (Ew):** Die Erichsentiefung ist ein Maß für die Elastizität von Beschichtungen. Die Erichsentiefung von Beschichtungen, die resultierten, wenn die zu prüfenden Substanzen auf die Oberflächen fester Substrate aufgebracht und mittels UV-Strahlung gehärtet worden waren, wurden gemessen gemäß DIN ISO 1520. Die Erichsentiefung wird in [mm] angegeben.

Hazenfarbzahl: Die Messung der Hazenfarbzahl erfolgte mit dem Gerät Lange Lico 400 gemäß DIN EN ISO 6271.

20 **Lackverlauf:** Der Lackverlauf wurde nach Härtung mit UV-Strahlung folgendermaßen bestimmt: Es wurde ein Foto des Lacks auf dem Glas mit einer Nikon CoolPix 990 Kamera aufgenommen und digital im Computer verarbeitet. Anhand dieses Fotos wurden die Bereiche, welche mit Lack bedeckt waren, markiert. Die Fläche der markierten Stellen wurde mit Hilfe eine Kästchennetztes als cm² bestimmt. Die so bestimmte Fläche wurde mit der nichtbedeckten, zu lackierende Glasfläche der Glaskachel (10cm x 6cm) verrechnet. Um ev. unterschiedliche Viskositäten
25 auszugleichen, wurde nochmals durch das Gewicht des Lackfilms geteilt.

Beispiele**Beispiel B1:**

807,5 g (6,02 mol) Trimethylolpropan (TMP) und 0,55 g NaOH (50% in Wasser) wurden vorgelegt und unter vollem Vakuum für 60 min bei 120°C entwässert. Anschließend wurde mit Stickstoff inertisiert. Der Kessel wurde auf 170-175°C erhitzt und das 927,7 g (21,06 mol) Ethylenoxid innerhalb von 3,1 Stunden zudosiert. Nach einer Reaktionszeit von 0,7 Stunden wurde für 30 Minuten unter vollem Vakuum bei 60-100 °C evakuiert und anschließend auf 60 °C abgekühlt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Neutralisation mit 0,43g Essigsäure auf pH 5,5. Das erhaltene Produkt war eine helle Flüssigkeit. Es wurden 1730 g Produkt erhalten.

Das erhaltene Produkt besaß folgende Kennwerte:

OH-Zahl: 569,0 mg KOH/g

Hazenfarbzahl = 27 mg Pt/l

15

Vergleichsbeispiele V1 bis V5

Analog zu Beispiel 1, mit einer Zudosierzeit bis zu 3,8 Stunden, wurden die Vergleichsbeispiele V1 bis V5 hergestellt, die jeweils andere EO-Grade aufweisen.

20 Eine Übersicht der hergestellten Ethoxylate auf Basis von Trimethylolpropan (TMP) gibt die nachfolgende Tabelle 1.

Tabelle 1

Mittlerer EO-Gehalt	3,2	3,4	3,7	4,2	4,7	5,0
Beispiel	V1	V2	B1	V3	V4	V5
OH-Zahl mg KOH/g	612	587	569	530	494	472
Rest-TMP-Gehalt [wt%], gemessen mit Gaschromatographie nach Funktionalisierung mit N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoracetamid (MSTFA)	0,5	0,3	0,23	0,08	0,05	0,05

25

Beispiel B2

679 g der gemäß Beispiel 1 hergestellten Zusammensetzung, 108 g Cyclohexan, 521 g Acrylsäure, 0,96 g 31,5%ige CuCl₂-Lösung, 3,58 g H₃PO₂ und 0,27 g Methylhydrochinon wurden als Vorlage eingefüllt und auf 75°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde der Katalysator (29 g einer 70%igen wässrige Methansulfonsäurelösung) zugegeben. Die Temperatur wurde auf 96-97°C angehoben und durch Zugabe von weiterem Cyclohexan bei diesem Wert gehalten. Der Reaktionsfortschritt wurde anhand der Menge des gebildeten Reaktionswassers bestimmt. Nach circa 9 Stunden war die Reaktion beendet. Die Aufarbeitung erfolgte durch wässrige Extraktion der überschüssigen Acrylsäure, Entfernen des Lösungsmittels bei reduziertem Druck und anschließender Filtration des Produkts über einen Seitz K300 Filter. Die Veresterungsausbeute lag bei 92%.

Vergleichsbeispiele V6 bis V10

Analog zu Beispiel 2 wurden die Vergleichsbeispiele V6 bis V10 hergestellt, wobei jeweils die Substanzen gemäß den Vergleichsbeispielen V1 bis V5 mit Acrylsäure verestert wurden. Die Substanzen gemäß den Vergleichsbeispielen V6 bis V10 sowie die Substanz gemäß Beispiel 2 wurden charakterisiert und die entsprechenden Werte können Tabelle 2 entnommen werden:

Tabelle 2

	Viskosität mPa*s bei 23°C	Hazenfarbzahl mg Pt/l
V6	50	16
V7	55	14
B2	45	27
V8	50	42
V9	50	74
V10	60	89

20

25

Anwendungsbeispiele**Härtungsprozess**

- Die flüssigen Acrylate gemäß Beispiel 2 sowie den Vergleichsbeispielen V6 bis V10 wurden mit 5 wt% Irgacure 500 (Photoinitiator) abgemischt, mit einem Rakel (120µm Spaltbreite) auf Bonder®Blech und Glas aufgetragen, dann mit 1900 mJ/m Quecksilberdampf Lampe), bei einer Bandgeschwindigkeit von 10m/min unter Stickstoff ausgehärtet. Zur Härtung wurde eine IST-UV-Anlage eingesetzt (Anlagentyp: M-40-2x1-R-TR-SLC-SO-Inert; Lampe 1: IST-UV-Lampe M400 U2HC; Lampe 2: IST-UV-Lampe M400 U2H).
- Die Bestimmung der Lackeigenschaften erfolgte nach Lagerung in einem Klimaraum für mindestens 24h.

- Zu den Produkten gemäß Beispiel 2 bzw. den Vergleichsbeispielen V6 bis V10 wurden jeweils 5 Gew % – bezogen auf dieses Produkt – des Photoinitiators Irgacure 500® gegeben. Die so hergestellten Beschichtungsmassen wurden mit einem Kastenrakel auf Bonder®Blech und Glas aufgebracht, wobei die Spaltbreite des Rakels 120 µm betrug (damit ist impliziert, dass die Nassfilmdicke der aufgetragenen Beschichtung 120 µm betrug). Es wurde sofort im Anschluss mit UV-Licht gehärtet. Das eingesetzte Glas wurde kurz vor dem Auftragen nur gering gereinigt, d.h. mit einem in Aceton getränkten Tuch auf Ober- und Unterseite abgewischt. Das eingesetzte Glas war zuvor bearbeitet worden (Floatglas geschnitten, mit Verpackungspapier (Schrenzpapier, 80 g/m²) zwischen den Glasplatten gelagert, dadurch sind sogenannte Papermarks (Verunreinigungen durch Papierrückstände) entstanden). Die Aushärtung erfolgte unter Stickstoffatmosphäre mit einem Energieeintrag von 1900 mJ/cm². Anschließend erfolgte die Bestimmung von Pendeldämpfung (PD), Erichsentiefung (Ew) und des Lackverlaufs auf dem gering gereinigten Glas. Die Ergebnisse können Tabelle 3 entnommen werden.

Tabelle 3

Acrylat- Verbin- dung	Pendelhärte nach König [sec]	Erichsen- tiefung [mm]	Bedeckte Fläche auf gering gerei- nigtem Glas [%]	Menge Acrylat auf Glas [g]
V6	129	1,7	13,93	0,378
V7	130	2,2	17,72	0,309
B2	125	2,2	29,61	0,288
V8	115	3,2	13,76	0,504
V9	92	3,2	16,19	0,363
V10	83	3,6	19,3	0,284

Patentansprüche

1. Trimethylolpropan-Derivate (I), erhältlich durch Umsetzung von Zusammensetzungen (II) mit (Meth)acrylsäure, wobei es sich bei den Zusammensetzungen (II) um Zusammensetzungen handelt, die dadurch erhältlich sind, dass man Ethylenoxid an Trimethylolpropan anlagert, wobei die Zusammensetzungen (II) eine OHZ (Hydroxylzahl) im Bereich von 538 bis 572 mg KOH/g – gemessen nach DIN 53240 – aufweisen, wobei man bei der Umsetzung der Zusammensetzungen (II) mit (Meth)acrylsäure die Umsetzungsverhältnisse der Reaktanden so einstellt, dass man pro mol OH-Gruppen der Zusammensetzungen (II) 0,8 bis 1,3 mol (Meth)acrylsäure einsetzt.
2. Trimethylolpropan-Derivate (I) nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzungen (II) eine OHZ (Hydroxylzahl) im Bereich von 554 bis 572 mg KOH/g – gemessen nach DIN 53240 – aufweisen.
3. Trimethylolpropan-Derivate (I) nach Anspruch 1 oder 2, wobei es sich bei den Verbindungen (I) um Umsetzungsprodukte von Zusammensetzungen (II) mit Acrylsäure handelt.
4. Beschichtungsmassen enthaltend ein oder mehrere Trimethylolpropan-Derivate (I) gemäß Anspruch 1.
5. Verwendung der Verbindungen (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Beschichtung der Oberflächen fester Substrate.
6. Verwendung von Beschichtungsmassen enthaltend ein oder mehrere Trimethylolpropan-Derivate (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Beschichtung der Oberflächen fester Substrate.
7. Verfahren zum Beschichten der Oberflächen fester Substrate, wobei man ein oder mehrere Verbindungen (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 auf die Oberfläche eines festen Substrates aufbringt und anschließend eine Strahlenhärtung durchführt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei es sich bei der Strahlenhärtung um eine Härtung mit UV-Licht der Wellenlänge im Bereich von 200 bis 500 nm handelt.
9. Verwendung der Verbindungen (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von Michael-Addukten, die dadurch erhältlich sind, dass man die Verbindungen (I) mit Aminen umsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/057567

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C69/54 C09D133/08
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)
C07C 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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 976 716 A1 (BAYER AG [DE]) 2 February 2000 (2000-02-02) paragraph [0002]; claims 1-4; example 1 -----	1-9
A	EP 0 680 985 A1 (BASF AG [DE]) 8 November 1995 (1995-11-08) Seite 2, Zeilen 7-9 -----	9

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 24 May 2017	Date of mailing of the international search report 22/06/2017
--	--

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 Kleidernigg, Oliver
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/057567

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0976716	A1	02-02-2000	DE 19834360 A1 03-02-2000
			EP 0976716 A1 02-02-2000
			ES 2192816 T3 16-10-2003
			US 6150458 A 21-11-2000

EP 0680985	A1	08-11-1995	CA 2148531 A1 05-11-1995
			DE 4415624 A1 09-11-1995
			EP 0680985 A1 08-11-1995
			JP H0848736 A 20-02-1996
			US 5516860 A 14-05-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/057567

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07C69/54 C09D133/08 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTER GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07C 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	EP 0 976 716 A1 (BAYER AG [DE]) 2. Februar 2000 (2000-02-02) Absatz [0002]; Ansprüche 1-4; Beispiel 1 -----	1-9
A	EP 0 680 985 A1 (BASF AG [DE]) 8. November 1995 (1995-11-08) Seite 2, Zeilen 7-9 -----	9
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 24. Mai 2017		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 22/06/2017
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 Kleidernigg, Oliver

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/057567

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0976716	A1	02-02-2000	DE 19834360 A1 03-02-2000
			EP 0976716 A1 02-02-2000
			ES 2192816 T3 16-10-2003
			US 6150458 A 21-11-2000

EP 0680985	A1	08-11-1995	CA 2148531 A1 05-11-1995
			DE 4415624 A1 09-11-1995
			EP 0680985 A1 08-11-1995
			JP H0848736 A 20-02-1996
			US 5516860 A 14-05-1996
