

(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
21. August 2003 (21.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/068879 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09D 175/14**,
C08G 18/08, 18/40, 18/48

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/01613

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Februar 2003 (18.02.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 06 565.9 18. Februar 2002 (18.02.2002) DE
10/368,194 18. Februar 2003 (18.02.2003) US

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
51368 Leverkusen (DE). **BAYER POLYMERS LLC**
[US/US]; 100 Bayer Road, Pittsburgh, PA 15205-9741
(US).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MELCHIORS,**
Martin [DE/DE]; Am Sandberg 35, 42799 Leichlin-
gen (DE). **WEIKARD, Jan** [DE/DE]; Bergstr. 115a,
51519 Odenthal (DE). **GERTZMANN, Rolf** [DE/DE];
Karl-Jaspers-Str. 57, 51377 Leverkusen (DE). **GREIV-**
ING, Helmut [DE/DE]; Claudiusweg 9, 42115 Wuppertal
(DE). **FREUDENBERG, Ulrich** [DE/DE]; Hahnenstr.
85, 50259 Pulheim (DE). **MILLER, Peter, J.** [US/US];
119 Brittany Dr., Kingsport, TN 37615 (US).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGE-**
SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,

GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AQUEOUS COATING AGENT BASED ON EPOXYBUTENE POLYETHERS

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE BESCHICHTUNGSMITTEL AUF BASIS VON EPOXYBUTEN-POLYETHERN

(57) Abstract: The invention relates to water-dilutable polyurethanes comprising structural units derived from 3,4-epoxy-1-butene, and aqueous dispersions containing said polyurethanes. The invention also relates to a method for producing said polyurethanes and to the use of the same as aqueous, oxidatively drying and/or UV-crosslinking coating agents.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft wasserverdünnbare Polyurethane, die Struktureinheiten abgeleitet von 3,4-Epoxy-1-buten aufweisen sowie wässrige Dispersionen, die diese Polyurethane enthalten, ein Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung als wässrige oxidativ trocknende und/oder UV-vernetzende Beschichtungsmittel.



WO 03/068879 A1

Wässrige Beschichtungsmittel auf Basis von Epoxybuten-Polyethern

Die Erfindung betrifft wasserverdünnbare Polyurethane, die Struktureinheiten, abgeleitet von 3,4-Epoxy-1-buten aufweisen sowie wässrige Dispersionen, die diese Polyurethane enthalten, ein Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung als wässrige oxidativ trocknende und/oder UV-vernetzende Beschichtungsmittel.

Polymere Verbindungen, die die Struktureinheiten des 3,4-Epoxy-1-butens enthalten können, sind grundsätzlich bekannt. In der EP-A 0 217 660 wird beispielsweise die Herstellung von Poly(α -hydroxycarbonsäure)-Copolymeren unter Einsatz von ethylenisch ungesättigten Epoxiden beschrieben.

In der US-A 5,393,867 werden hydroxyfunktionelle Polyether offenbart, die durch Polymerisation von 3,4-Epoxy-1-buten mit Palladium-Katalysatoren erhalten werden.

In der EP-A 0 859 021 werden Verbindungen mit seitenständigen Vinylgruppen beschrieben, die durch Umsetzung von (a) Verbindungen, die mindestens eine Vinylgruppe und mindestens eine Epoxygruppe enthalten, (b) einer polybasischen Verbindung oder deren Anhydrid sowie gegebenenfalls (c) einer CH-aciden Verbindung hergestellt werden und deren epoxidierten Derivate.

In der WO 00/66646 werden ölfreie, oxidativ trocknende Polyesterharze offenbart, die durch Derivatisierung carboxylfunktioneller Polyester mit 3,4-Epoxy-1-buten erhalten werden, sowie die Verwendung dieser Harze in Kombination mit einem organischen Lösemittel und einem Trocknungskatalysator in Raumtemperatur-trocknenden Beschichtungen.

Schließlich werden in der WO 00/66649 Beschichtungszusammensetzungen basierend auf Polyetheralkoholen offenbart, welche durch ringöffnende Polymeri-

sation von 3,4-Epoxybuten mit Wasser oder Alkoholen hergestellt werden. Die so hergestellten Polyetheralkohole können als Reaktivverdünner oder Bindemittel in oxidativ trocknenden Beschichtungen sowie als Baustein für solche Bindemittel dienen.

5

An den bisher in der Lacktechnologie bekannten wässrige Einkomponentenlacke ist nachteilig, dass beispielsweise die Trocknung von oxidativ vernetzenden Wasserlacken bei Raumtemperatur selbst bei Zusatz von Sikkativen als Trocknungsbeschleuniger oft nur langsam verläuft und nur mäßige Filmhärten erreicht werden.

10

UV-härtende wässrige Einkomponentenlacke weisen hingegen eine unzureichende Vernetzung an Stellen auf, die mit einer geringeren Dosis UV-Strahlung oder gar nicht bestrahlt wurden (Schattenbereiche). Die Lackfilme weisen an diesen Stellen ein minderwertiges Eigenschaftsniveau auf.

15

Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit in der Bereitstellung wässriger, zur oxidativen Trocknung und/oder Vernetzung mit UV-Licht befähigter Dispersionen, die sich zu Einkomponentenlacken mit hohem Eigenschaftsniveau, insbesondere bezüglich Filmoptik, Härte, Lösemittel- und Wetterbeständigkeit sowie schneller Trocknung verarbeiten lassen.

20

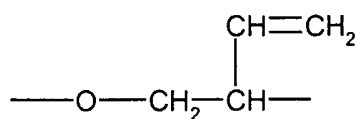
Diese Aufgabe konnte gelöst werden durch die Bereitstellung eines wasserverdünnbaren, urethangruppenhaltigen Polymers, welches die Struktureinheiten des 3,4-Epoxy-1-butens aufweist und als Basis für eine einkomponentige wässrige Dispersion eingesetzt werden kann.

25

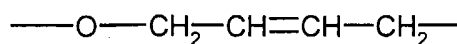
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein wasserverdünnbares, urethangruppenhaltiges Polymer mit ionischen und/oder potentiell ionischen Gruppen, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer die Wiederholungseinheiten (A1) der Formel (I) und/oder (A2) der Formel (II),

30

- 3 -



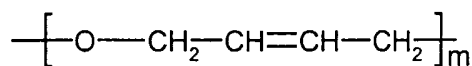
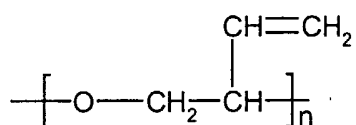
(I)



(II)

enthält.

- 5 Die Wiederholungseinheiten A1, A2 oder Gemische A1/A2 liegen im Polymer in Blöcken



oder in aus beiden Struktureinheiten gemischten Blöcken mit p Wiederholungseinheiten vor, wobei n, m, p jeweils ganze Zahlen von 3 bis 100 darstellen.

10

Es ist ebenfalls möglich, dass die A1- oder A2-Wiederholungseinheiten anders im Co-Polymer verteilt sind.

- 15 Der Gehalt an A1- und/oder A2- Einheiten beträgt im erfindungsgemäßen Polymer 2 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 35 Gew.-%.

- Die in den erfindungsgemäßen Polymeren enthaltenen Struktureinheiten A1 und/oder A2 lassen sich durch Ringöffnung des Epoxidrings von 3,4-Epoxy-1-buten erhalten. Dabei besteht die Möglichkeit 3,4-Epoxy-1-buten (einfach oder mehrfach) an nucleophile Zentren einer Polymer- oder Oligomerkette durch Ringöffnung des Epoxidrings zu addieren, wie z.B. eine Addition an COOH-, OH- oder NH-funktionelle Kettenenden. Andererseits ist es auch möglich ein Polyetheralkohol-Oligomer oder Polymer mit ein oder mehreren OH-Gruppen, hergestellt durch ringöffnende Polymerisation von 3,4-Epoxy-1-buten, gegebenenfalls in Anwesenheit weiterer unter diesen Bedingungen polymerisierbarer Monomere, wie z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid als Bausteine zum Aufbau der Polyurethankette einzusetzen. Bevorzugt werden die Struktureinheiten A1 und/oder A2 durch Einbau hydroxyfunktioneller Polyetherpolyole in die Polyurethane eingeführt.
- 20
- 25

Die Polyetherpolyole können, abgesehen von in der Kette eingebauten Initiatorbestandteilen, vollständig aus Wiederholungseinheiten A1 und/oder A2 aufgebaut sein (Homopolymer) oder auch als Copolymer, mit anderen unter diesen Bedingungen polymerisierbaren Monomeren, z.B. mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid vorliegen. Für die Herstellung von Polyetheralkoholen durch Homopolymerisation von 3,4-Epoxy-1-buten kann ein Makroinitiator, enthaltend Wiederholungseinheiten aus den o.g. Comonomeren, eingesetzt werden. Geeignete Katalysatoren für die Herstellung der Polyetheralkohole sind z.B. KOH, Trifluormethansulfonsäure oder deren Salze mit Yttrium oder anderen Lanthanidenmetallen, Palladium-(0)-Verbindungen entsprechend der US-A 5,393,867 wie z.B. Tetrakis(triphenylphosphin)-Palladium-(0).

Es ist bevorzugt bei der ringöffnenden Polymerisation von 3,4-Epoxybuten mit Alkoholen als Starter zu Polyetheralkoholen die Doppelmetalcyanid-Katalyse (DMC-Katalyse) anzuwenden. DMC-Katalysatoren und die Polymerisation von Epoxiden mit solchen Katalysatoren werden z.B. in der EP-A 0 700 949 beschrieben.

Das erfindungsgemäße Polymer enthält 1 bis 40 Gew.-% Urethangruppen [NHCOO], bevorzugt 2 bis 30 Gew.-% Urethangruppen, besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 15 bis 25 Gew.-% Urethangruppen.

Weiterhin enthalten die erfindungsgemäßen Polymere in Summe 9 bis 100 meq/100g an ionischen und/oder potentiell ionischen Gruppen, um die Dispergierbarkeit oder Löslichkeit in wässrigem Medium zu erreichen. Bevorzugt beträgt der Gehalt der ionischen und/oder potentiell ionischen Gruppen in Summe 20 bis 60 meq/100g, besonders bevorzugt in Summe 25 bis 50 meq/100 g.

Das erfindungsgemäße wasserverdünnbare Polymer ist bevorzugt ein Reaktionsprodukt A) enthaltend die Komponenten

- 5 -

- (a1) 5 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 60 Gew.-% Polyisocyanate,
(a2) 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 70 Gew.-% Polyole und/oder Polyamine eines mittleren Molgewichts M_n von mindestens 400,
(a3) 2 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 10 Gew.-% Verbindungen, die mindestens
5 eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und mindestens eine ionische und/oder potentiell ionische Gruppe aufweist,
(a4) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% niedermolekulare Polyole und/oder sekundäre Polyamine,
(a5) 0 bis 20 Gew.-% Kettenstopper,
10 (a6) 0 bis 20 Gew.-% Kettenverlängerer, die mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen aufweisen und von (a2), (a3) und (a4) verschieden sind.

Die erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren Polymere verfügen über ein mittleres
15 Molekulargewicht M_n von 1 000 bis 50 000, bevorzugt von 1 600 bis 10 000.

Bei den Polyisocyanaten, bevorzugt Diisocyanaten (a1) handelt es sich um die auf dem Polyurethan- bzw. Lackgebiet bekannten Verbindungen, wie aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Diisocyanate.

20

Geeignet sind Verbindungen der allgemeinen Formel $Q(NCO)_2$, wobei Q für einen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 40 C-Atomen, bevorzugt 4 bis 20 C-Atomen steht. Bevorzugt ist Q ein aliphatischer C_4 - C_{12} -Rest, ein cycloaliphatischer C_6 - C_{15} -Rest, ein aromatischer C_6 - C_{15} -Rest oder ein araliphatischer C_7 - C_{15} -Rest.

25

Besonders bevorzugte Diisocyanate sind beispielsweise Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Dodecamethyldiisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (Isophorondiisocyanat), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexyl(2,2)-
30 propan, 1,4-Diisocyanatobenzol, 2,4- oder 2,6-Diisocyanatotoluol bzw. Gemische dieser Isomeren, 4,4'- oder 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 4,4'-Diisocyanato-

diphenyl(2,2)-propan, p-Xylylendiisocyanat und $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetramethyl-m- oder -p-Xylylendiisocyanat sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische.

5 Neben diesen einfachen Polyisocyanaten sind auch solche geeignet, die Heteroatome in dem die Isocyanatgruppen verknüpfenden Rest enthalten und/oder eine Funktionalität von größer oder gleich 2 NCO-Gruppen pro Molekül besitzen. Beispiele hierfür sind Polyisocyanate, die Carbodiimidgruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Urethangruppen, acylierte Harnstoffgruppen, Iminooxadiazindiongruppen, Uretidiongruppen oder Biuretgruppen aufweisen, sowie 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (Nonantriisocyanat).

10

Bezüglich weiterer geeigneter Polyisocyanate wird beispielsweise auf die DE-A 29 28 552, S. 14 - 16 verwiesen. Ebenfalls geeignet sind Mischungen dieser Verbindungen.

15

Die Komponente (a2) besitzt bevorzugt ein mittleres Molekulargewicht M_n von 400 bis 5000, besonders bevorzugt von 800 bis 2000. Die Hydroxylzahl bzw. Aminzahl beträgt im Allgemeinen 22 bis 400, bevorzugt 50 bis 200 und besonders bevorzugt 80 bis 160 mg KOH/g.

20

Geeignete Polyole (a2) sind die aus der Polyurethanchemie bekannten Verbindungen, wie z.B. Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Polycarbonatpolyole, Polyesteramidpolyole, Polyamidpolyole, Epoxidharzpolyole und deren Umsetzungsprodukte mit CO_2 , Polyacrylatpolyole und ähnliche Verbindungen. Derartige Polyole, die auch

25 in Mischung eingesetzt werden können, sind beispielsweise in der DE-A 20 20 905, DE-A 23 14 513 und DE-A 31 24 784 sowie in der EP-A 0 120 466 beschrieben.

Anstelle von OH-Gruppen können die Verbindungen der Komponente (a2) auch primäre oder sekundäre Aminogruppen (anteilig oder komplett) als NCO-reaktive

30 Gruppen enthalten.

Ebenfalls geeignet als Komponente (a2) sind Asparaginsäureester des oben genannten Molgewichts, wie sie beispielsweise in der EP-A 0 403 921, S. 4 - 5 aufgeführt sind. Derartige sekundäre Amine können auch als Gemisch mit den Polyolen eingesetzt werden.

5

Bevorzugte Polyole sind die Polyether- und Polyesterpolyole, besonders bevorzugt sind solche, die nur endständige OH-Gruppen aufweisen und eine Funktionalität von kleiner gleich 3, bevorzugt von 2,8 bis 2 besitzen.

10 Bevorzugte Polyesterpolyole sind die bekannten Polykondensate aus Di- sowie gegebenenfalls Poly(Tri,Tetra)olen und Mono-, Di- sowie gegebenenfalls Poly(Tri,Tetra)carbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren oder Lactonen. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen zur Herstellung
15 der Polyester verwendet werden. Beispiele für geeignete Diole sind Ethylenglykol, Butylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyalkylenglykole wie Polyethylenglykol, weiterhin Propandiol, Butandiol(1,4), Hexandiol(1,6), Neopentylglykol oder Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester. Hexandiol(1,6), Neopentylglykol oder Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester sind bevorzugte Verbindungen. Als gegebenenfalls mit einzusetzende Polyole sind hier beispielsweise Tri-
20 methylolpropan, Glycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Trimethylolbenzol oder Trishydroxyethylisocyanurat zu nennen.

Geeignete Di- bzw. Polycarbonsäuren sind beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Cyclohexan-
25 dicarbonsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Glutarsäure, Tetrachlorphthalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Malonsäure, Korksäure, 2-Methylbernsteinsäure, 3,3-Diethylglutarsäure, 2,2-Dimethylbernsteinsäure, Trimellithsäure oder Pyromellithsäure. Anhydride dieser Säuren sind ebenfalls ein-
30 setzbar, soweit sie existieren. Für die Belange der vorliegenden Erfindung werden die Anhydride infolgedessen durch den Ausdruck "Säure" umfasst. Es können auch

Monocarbonsäuren verwendet werden, vorausgesetzt, dass die mittlere Funktionalität des Polyols größer oder gleich 2 ist.

5 Geeignete Hydroxycarbonsäuren zur Herstellung eines Polyesterpolyols mit endständigem Hydroxyl sind beispielsweise Hydroxycaprinsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure, Hydroxystearinsäure und dergleichen. Geeignete Lactone sind z.B. Caprolacton, Butyrolacton und dergleichen.

10 Ganz besonders bevorzugt sind Polyetherpolyole, die ganz oder anteilig A1- und/oder A2-Wiederholungseinheiten sowie Polyoxyethylenpolyole, Polyoxypropylenpolyole, Polyoxybutylenpolyole oder Polytetrahydrofurane mit endständigen OH-Gruppen enthalten.

15 Weiterhin können die erfindungsgemäßen Polymere Polyoxyalkylenether enthalten, die frei von A1- und/oder A2-Wiederholungseinheiten sind, aber pro Molekül mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe tragen, wie z.B. herstellbar aus einem Alkohol und aus Polyethylenoxid-/Polypropylenoxidblöcken mit einem Molgewicht von 400 bis 4000.

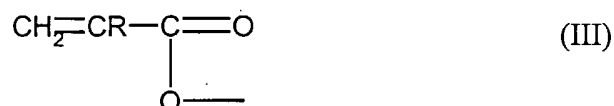
20 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Komponente (a2) zumindest anteilig einen Oligoester oder Polyester, der einfach- und/oder mehrfach ungesättigte Fettsäuren enthält. Geeignete Fettsäuren sind z.B. Kokosölfettsäure, Sojaölfettsäure, Safflorölfettsäure, Ricinusfettsäure, Ricinensäure, Erdnußölfettsäure, Tallölfettsäure oder Konjufenfettsäure. Geeignete weitere Mono-

25 carbonsäuren sind z.B. Benzoesäure, tert.-Butylbenzoesäure, Hexahydrobenzoesäure, 2-Ethylhexansäure, Isononansäure, Decansäure oder Octadecansäure. Bevorzugt wird als Monocarbonsäure Sojaölfettsäure oder ein Gemisch aus 70 bis 100 Gew.-% Sojaölfettsäure und 0 bis 30 Gew.-% Benzoesäure eingesetzt. Somit enthält das erfindungsgemäße Polymer bevorzugt neben den in den Struktureinheiten A1 und/oder

30 A2 vorhandenen allylischen Doppelbindungen zusätzlich C=C-Doppelbindungen einfach oder mehrfach ungesättigter Fettsäuren.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Komponente (a2) zumindest anteilig ein Polyol, das zusätzlich C=C-Doppelbindungen in Acrylsäureester- und/oder Methacrylsäureester-Einheiten A3) der Formel (III)

5



aufweist.

10 Bevorzugt werden hydroxylgruppenhaltige Polyesteracrylate mit einem OH-Gehalt von 30 bis 300 mg KOH/g eingesetzt. Bei der Herstellung der hydroxyfunktionellen Polyesteracrylate können insgesamt 7 Gruppen von Monomerbestandteilen zur Anwendung kommen:

15 1. (Cyclo)Alkandiole, z.B. zweiwertige Alkohole mit (cyclo)aliphatisch gebundenen Hydroxylgruppen des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 286, wie Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Cyclohexan-1,4-dimethanol, 1,2- und 1,4-Cyclohexandiol, 2-Ethyl-2-butylpropandiol, Ethersauerstoff enthaltende Diole, wie z.B. Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polyethylen-, Polypropylen- oder Polybutylenglykole mit einem maximalen Molekulargewicht von 2000, bevorzugt von 1000 und besonders bevorzugt von 500. Umsetzungsprodukte der zuvor genannten Diole mit ϵ -Caprolacton oder anderen Lactonen können
20 ebenfalls als Diole zum Einsatz gelangen.

25

2. Drei- und höherwertige Alkohole des Molekulargewichtsbereichs 92 bis 254, wie z.B. Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und

Sorbit oder auf diesen Alkoholen gestartete Polyether, wie z.B. das Umsetzungsprodukt von 1 mol Trimethylolpropan mit 4 mol Ethylenoxid.

3. Monoalkohole wie z.B. Ethanol, 1- und 2-Propanol, 1- und 2-Butanol, 1-Hexanol, 2-Ethylhexanol, Cyclohexanol und Benzylalkohol.
4. Dicarbonsäuren des Molekulargewichtsbereichs von 104 bis 600 und/oder deren Anhydride, wie z.B. Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Tetra-hydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Cyclohexandicarbonsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, hydrierte Dimerfettsäuren.
5. Höherfunktionelle Carbonsäuren bzw. deren Anhydride wie z.B. Trimellithsäure und Trimellithsäureanhydrid.
6. Monocarbonsäuren, wie z.B. Benzoesäure, Cyclohexancarbonsäure, 2-Ethylhexansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, natürliche und synthetische Fettsäuren.
7. Acrylsäure, Methacrylsäure bzw. dimere Acrylsäure.

Besonders bevorzugte hydroxylgruppenhaltige Polyesteracrylate enthalten das Umsetzungsprodukt von mindestens einem Bestandteil aus Gruppe 1 oder 2 mit mindestens einem Bestandteil aus Gruppe 4 oder 5 und mindestens einem Bestandteil aus Gruppe 7.

Es ist auch möglich, in die erfindungsgemäß einzusetzenden Polyesteracrylate auch aus dem Stand der Technik allgemein bekannte, so beispielsweise in Progress in Organic Coatings, 9 (1981), 291 - 296 beschriebene, dispergierend wirkende

Gruppen einzubauen. So können als Alkoholkomponente beispielsweise anteilig Polyethylenglykole und/oder Methoxypolyethylenglykole eingebaut werden. Als Verbindungen seien z.B. auf Alkoholen gestartete Polyethylenglykole, Polypropylen-
glykole und deren Blockcopolymere sowie die Monomethylether dieser Poly-
glykole genannt. Bevorzugt ist Polyethylenglykol 1500 und/oder Polyethylenglykol-
5 500-monomethylether.

Weiterhin ist es möglich, einen Teil der (überschüssigen) Carboxylgruppen, insbesondere die der (Meth)acrylsäure, mit Mono-, Di- oder Polyepoxiden umzusetzen.
10 Bevorzugte Epoxide sind Epoxide (Glycidylether) von monomeren, oligomeren oder polymeren Bisphenol-A, Bisphenol-F, Hexandiol und/oder Butandiol. Diese Reaktion kann insbesondere zur Erhöhung der OH-Zahl des Polyesteracrylats verwendet werden, da bei der Epoxid-Säure-Reaktion jeweils eine OH-Gruppe entsteht.

15 Die Herstellung von Polyesteracrylaten im Sinne der vorliegenden Erfindung wird beispielsweise in der DE-A-4 040 290, DE-A-3 316 592 und P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. 2, 1991, SITA Technology, London, S. 123 – 135 beschrieben.

20 Die Säurezahl der Polyesteracrylate ist kleiner gleich 20 mg KOH/g, bevorzugt kleiner gleich 10 mg KOH/g und besonders bevorzugt kleiner gleich 5 mg KOH/g.

Alternativ können auch an sich bekannte hydroxylgruppenhaltige Epoxyacrylate, hydroxylgruppenhaltige Polyetheracrylate oder hydroxylgruppenhaltige Polyurethan-
25 acrylate mit OH-Gehalten von 20 bis 300 mg KOH/g eingesetzt werden sowie deren Mischungen untereinander und Mischungen mit hydroxylgruppenhaltigen ungesättigten Polyestern sowie Mischungen mit Polyesteracrylaten oder Mischungen hydroxylgruppenhaltiger ungesättigter Polyester mit Polyesteracrylaten.

Das erfindungsgemäße Polymer enthält somit bevorzugt neben den aus den Struktureinheiten in A1 und/oder A2 vorhandenen allylischen Doppelbindungen zusätzlich (Meth)Acrylester-Doppelbindungen.

5 Als Komponente (a3) geeignete Verbindungen sind solche, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und mindestens eine ionische und/oder potentiell ionische Gruppe aufweist. Unter potentiell ionisch sind solche Gruppen zu verstehen, die zur Ausbildung einer ionischen Gruppe befähigt sind. Ionische oder potentiell ionische Gruppen sind beispielsweise Carboxyl-, Sulfonsäure-, Phosphor-
10 säure- oder Phosphonsäuregruppen bzw. deren entsprechende Anionen. Bevorzugt sind Carboxyl(at)- und/oder Sulfon(at)gruppen. Geeignete Komponenten (a3) werden beispielsweise in der US-A 3,412,054, Spalten 1 und 2, US-A 3,640,924, Spalte 3 sowie in DE-A 26 24 442, Seiten 25 bis 26 beschrieben, auf die hier Bezug genommen wird.

15 Ebenfalls geeignet sind aminogruppenhaltige Verbindungen (a3), wie beispielsweise α,δ -Diaminovaleriansäure oder 2,4-Diamino-toluol-sulfonsäure-(5). Es können auch Gemische dieser Verbindungen (a3) zum Einsatz kommen.

20 Besonders bevorzugte Verbindungen (a3) sind Alkohole, die mindestens eine Carboxyl-Gruppe, bevorzugt 1 bis 3 Carboxyl-Gruppen je Molekül enthalten. Beispiele hierfür sind Hydroxypivalinsäure, Dihydroxycarbonsäuren, wie α,α -Dialkylolalkansäuren, insbesondere α,α -Dimethylolalkansäuren, wie 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure, 2,2-Dimethylol-
25 pentansäure, Dihydroxybernsteinsäure, weiterhin Polyhydroxysäuren, wie Glukonsäure. Ganz besonders bevorzugt ist 2,2-Dimethylolpropionsäure.

Die gegebenenfalls zum Aufbau der erfindungsgemäßen Polymere eingesetzten niedermolekularen Polyole und/oder sekundären Polyamine (a4) bewirken in der
30 Regel eine Versteifung der Polymerkette. Sie weisen ein Molekulargewicht von 62

bis 400, bevorzugt von 62 bis 200 auf und können aliphatische, alicyclische oder aromatische Gruppen enthalten.

Als geeignete Komponente (a4) sind niedermolekulare Polyole mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen je Molekül, wie z.B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butylenglykol, Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,6-Hexandiol, Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan), hydriertes Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan) und Asparaginsäureester zu nennen, wie sie in der EP-A 0 403 924 beschrieben sind, sowie deren Mischungen. Triole wie Trimethylolpropan und/oder Glycerin können ebenfalls mitverwendet werden. Ebenfalls geeignet sind Polyole, die maximal 5 auf Wasser, kurzkettigen Polyolen oder Polyaminen gestartete Epoxybuteneinheiten (A1/A2) enthalten und ein mittleres Molekulargewicht von kleiner 400 aufweisen.

Das erfindungsgemäße Polymer kann gegebenenfalls auch Bausteine (a5) enthalten, die sich jeweils an den Kettenenden befinden und diese abschließen, sog. Kettenstopper.

Geeignete Komponenten (a5) leiten von monofunktionellen, mit NCO-Gruppen reaktiven Verbindungen ab, wie z.B. Monoaminen, bevorzugt mono-sekundären Aminen oder Monoalkoholen. Genannt seien hier beispielsweise Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Octylamin, Laurylamin, Stearylamin, Isononyloxypropylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, N-Methylaminopropylamin, Diethyl(methyl)aminopropylamin, Morpholin, Piperidin oder deren substituierte Derivate, Amidamine aus diprimären Aminen und Monocarbonsäuren, Monoketimine von diprimären Aminen, primär/tertiäre Amine, wie N,N-Dimethylaminopropylamin.

Ebenfalls geeignete Komponenten (a5) sind mono-hydroxyfunktionelle Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure, sog. (Meth)acrylate. Beispiele für solche Verbindungen sind die Mono-(Meth)acrylate zweiwertiger Alkohole, wie z.B. Ethandiol,

die isomeren Propandiole und Butandiole oder (Meth)acrylate mehrwertiger Alkohole wie z.B. Trimethylolpropan, Glycerin und Pentaerythrit, die im Mittel eine freie Hydroxygruppe enthalten.

- 5 Bevorzugte Verbindungen (a5) sind solche, die aktiven Wasserstoff mit gegenüber NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität enthalten. Dies sind beispielsweise Verbindungen, die neben einer primären Aminogruppe auch sekundäre Aminogruppen oder neben einer OH-Gruppe auch COOH-Gruppen oder neben einer Aminogruppe (primär oder sekundär) auch OH-Gruppen aufweisen, wobei die letzteren bevorzugt
10 sind. Beispiele hierfür sind primäre/sekundäre Amine, wie 3-Amino-1-Methylaminopropan, 3-Amino-1-Ethylaminopropan, 3-Amino-1-cyclohexylaminopropan, 3-Amino-1-Methylaminobutan, Mono-Hydroxycarbonsäuren, wie Hydroxyessigsäure, Milchsäure oder Äpfelsäure, weiterhin Alkanolamine wie N-Aminoethylethanolamin, Ethanolamin, 3-Aminopropanol, Neopentanolamin und besonders bevorzugt
15 Diethanolamin. Ebenso geeignet sind Asparaginsäureester auf Basis der genannten Aminoalkohole, wie sie in der EP-A 0 743 333 erwähnt sind.

Gegebenenfalls kann das erfindungsgemäße Polymer auch noch Bausteine (a6) enthalten, die sich von sogenannten Kettenverlängerern ableiten. Als solche kommen
20 die hierfür bekannten, mit NCO-Gruppen reaktiven und bevorzugt difunktionellen Verbindungen in Frage, die nicht identisch mit (a2), (a3), (a4) und (a5) sind und zu meist mittlere Molekulargewichte kleiner 400 aufweisen. Genannt seien hier beispielsweise Wasser, Hydrazin, Adipinsäuredihydrazid, Poly(Di)amine, wie Ethylen-
25 diamin, Diethylentriamin, Dimethylethylendiamin, Diaminopropan, Hexamethylen-
diamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, die auch Substituenten, wie OH-Gruppen tragen können, sowie Mischungen der genannten Komponenten. Solche Polyamine sind beispielsweise in der DE-A 36 44 371 offenbart.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere ist im Stand der Technik, z.B. in
30 der EP-A 0 355 682, EP-A 0 427 028 oder DE-A 39 01 190 beschrieben.

Beispielsweise kann die Herstellung in der Weise erfolgen, dass zunächst ein Isocyanat-funktionelles Präpolymer hergestellt wird und in einem zweiten Reaktionsschritt durch Reaktion mit Verbindungen (a5) und/oder (a6) eine OH- und/oder NH-funktionelle Verbindung erhalten wird, wie z.B. in der EP-A 0 355 682 offenbart. Die Herstellung kann aber auch so erfolgen, dass das OH-Gruppen enthaltende Polyurethanharz direkt durch Umsetzung der Komponenten (a1) bis (a6) gebildet wird, wie z.B. in der EP-A 0 427 028 beschrieben.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Polymers A) erfolgt bevorzugt in der Weise, dass man aus den Komponenten (a1, Polyisocyanate), (a2, Polyole) und gegebenenfalls der Komponente (a4, niedermolekularen Polyole) sowie den Komponenten (a3) zunächst ein Polyurethan-Präpolymer herstellt, das im Mittel mindestens 1,7, bevorzugt 2 bis 2,5 freie Isocyanatgruppen pro Molekül enthält und anschließend dieses Präpolymer dann mit den Komponenten (a5) und/oder (a6) in nicht-wässrigem System ganz oder teilweise umsetzt.

Das Polyisocyanat wird im erfindungsgemäßen Verfahren gegenüber den Polyolen (a2) bis (a4) im Überschuss eingesetzt, so dass ein Produkt mit freien Isocyanatgruppen resultiert. Diese Isocyanatgruppen sind end- und/oder seitenständig, bevorzugt endständig. Zweckmäßigerweise ist dabei die Menge an Polyisocyanat so groß, dass das Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zur Gesamtzahl der OH-Gruppen in den Polyolen (a2) bis (a4) 1,05 bis 2,0, bevorzugt 1,1 bis 1,6 beträgt.

Die Herstellung des Präpolymers wird normalerweise bei Temperaturen von 40° bis 140°C, je nach Reaktivität des eingesetzten Isocyanats, durchgeführt. Zur Beschleunigung der Urethanisierungsreaktion können geeignete Katalysatoren, wie sie zur Beschleunigung der NCO-OH-Reaktion dem Fachmann bekannt sind, eingesetzt werden. Beispiele sind tert. Amine wie z.B. Triethylamin, Organozinnverbindungen wie z.B. Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat oder Zinn-bis(2-ethylhexanoat) oder andere metallorganische Verbindungen.

Die Urethanisierungsreaktion wird bevorzugt in Gegenwart von gegenüber Isocyanaten inaktiven Lösemitteln durchgeführt. Hierfür kommen insbesondere solche Lösemittel in Betracht, die mit Wasser verträglich sind, wie beispielsweise Ether, Ketone und Ester sowie N-Methylpyrrolidon. Die Menge dieses Lösungsmittels überschreitet
5 zweckmäßigerweise nicht 25 Gew.-% und liegt bevorzugt im Bereich von 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe aus Polyurethanharz und Lösemittel. Dabei kann das Polyisocyanat der Lösung der übrigen Komponenten zügig zugegeben werden.

10 Das Präpolymer bzw. dessen Lösung wird dann mit der Verbindung gemäß (a5) und/oder (a6) umgesetzt, wobei die Temperatur zweckmäßigerweise im Bereich von 0° bis 90°C, bevorzugt von 20° bis 60°C liegt, bis der NCO-Gehalt in dem Präpolymer praktisch auf Null abgesunken ist. Hierzu wird die Verbindung (a5) im Unter-
15 schuss oder in geringem Überschuss eingesetzt, wobei die Mengen zumeist 40 bis 110 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 105 Gew.-% der erforderlichen stöchiometrischen Menge betragen. Falls zur Herstellung des Präpolymers weniger reaktive Diisocyanate benutzt werden, kann diese Umsetzung gleichzeitig mit der Neutralisation auch in Wasser erfolgen. Ein Teil der (nicht neutralisierten) COOH-Gruppen, bevor-
20 zugt 5 bis 30 Gew.-%, kann gegebenenfalls mit difunktionellen, mit COOH-Gruppen reaktiven Verbindungen, wie Diepoxyden, umgesetzt werden.

Alternativ kann das Präpolymer vor der Dispergierung auch anteilig (bezogen auf den Isocyanatgehalt) mit (a5) umgesetzt werden bevor die restlichen Isocyanatgruppen nach der Dispergierung vollständig oder anteilig mit der Komponente (a6)
25 umgesetzt werden. Dabei kann die Neutralisation der Carboxylgruppen sowohl vor dem Dispergierschritt erfolgen, indem das Neutralisationsmittel dem Präpolymer zugesetzt wird, als auch während des Dispergierens erfolgen, indem das Neutralisationsamin dem Dispergierwasser zugesetzt wird.

30 Die Herstellung des erfindungsgemäßen Polymers A) kann auch so erfolgen, dass man die Komponenten (a1) bis (a6) in direkter Reaktion zu einem OH-funktionellen

Harz umgesetzt. Die Reaktionsbedingungen entsprechen dabei den für die Herstellung des NCO-Gruppen enthaltenden Präpolymers beschriebenen Bedingungen. Ein solches Verfahren wird z.B. in der EP-A 0 427 028 beschrieben.

- 5 Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polyurethanpolymers besteht darin, COOH- und/oder SO₃H-Gruppen-haltige Harze, die zusätzlich eine oder mehrere mit Isocyanat reaktive Gruppen enthalten, über Di-/ oder Polyisocyanate mit Polyetheralkoholen, die zumindest anteilig Wiederholungseinheiten A1 und/oder A2 enthalten, umzusetzen. Hierzu geeignete Harze sind z.B. Vinyl-
- 10 polymerisate, Polyester, Epoxide oder Hybridharze (z.B. acrylatgepfropfte Polyester oder Polyurethane), wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind.

- Zur Neutralisation des resultierenden COOH- und /oder SO₃H-Gruppen enthaltenden Produktes sind insbesondere tertiäre Amine geeignet, z.B. Trialkylamine mit 1 bis
- 15 12, bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen in jedem Alkylrest. Beispiele sind Trimethylamin, Triethylamin, Methyldiethylamin, Tripropylamin und Diisopropylethylamin. Die Alkylreste können beispielsweise auch Hydroxylgruppen tragen, wie bei den Dialkylmonoalkanol-, Alkyldialkanol- und Trialkanolaminen, wie z.B. Dimethylethanolamin, das bevorzugt als Neutralisationsmittel dient. Als Neutralisationsmittel
- 20 sind gegebenenfalls auch anorganische Basen, wie Ammoniak oder Natrium- bzw. Kaliumhydroxid einsetzbar. Das Neutralisationsmittel wird zumeist im Molverhältnis zu den Säuregruppen des Präpolymers von 0,3:1 bis 1,3:1, bevorzugt von 0,5:1 bis 1:1 eingesetzt.

- 25 Die Neutralisation der COOH- oder SO₃H-Gruppen kann vor, während oder im Anschluss an die Urethanisierungsreaktion erfolgen. In der Regel wird der Neutralisationsschritt zwischen Raumtemperatur und 100°C, bevorzugt von 40 bis 80°C durchgeführt. Er kann dabei in beliebiger Weise durchgeführt werden, z.B. so, dass das wasserhaltige Neutralisationsmittel dem Polyurethanharz zugegeben wird oder
- 30 umgekehrt. Es ist aber auch möglich, dass man zuerst das Neutralisationsmittel dem

Polyurethanharz zugefügt und danach erst das Wasser. Im Allgemeinen erhält man so Festkörpergehalte von 20 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch wässrige Dispersionen enthaltend

5

- (A) 20 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 50 Gew.-% mindestens eines erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren, urethangruppenhaltiges Polymers,
- (B) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0 - 10 Gew.-% an organischen Colösern und
- (C) 10 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 60 Gew.-% Wasser.

10

Es kann auch eine Mischung mehrerer erfindungsgemäßer Polymere (A) eingesetzt werden.

15

20

25

Als organische Colöser (B) geeignet sind die an sich bekannten üblichen Lacklösemittel, wie z.B. Ethylacetat, Butylacetat, Ethylenglykolmonomethyl- oder -ethyletheracetat, 1-Methoxypropyl-2-acetat, 3-Methoxy-n-butylacetat, Aceton, 2-Butanon, 4-Methyl-2-pentanon, Cyclohexanon, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Testbenzin, Mischungen, die vor allem höher substituierte Aromaten enthalten, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Solvent Naphtha, Solvesso[®] (Exxon Mobil Chem. Comp., Houston), Cypar[®] (Shell Chemicals, UK), Cyclo Sol[®] (Shell Chem.), Tolu Sol[®] (Shell Chem.), Shellsol[®] (Shell Chem.) im Handel sind, Kohlensäureester, wie Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, 1,2-Ethylencarbonat und 1,2-Propylencarbonat, Lactone, wie β -Propiolacton, γ -Butyrolacton, ϵ -Caprolacton und ϵ -Methylcaprolacton, aber auch Lösemittel wie Propylenglykoldiacetat, Diethylenglykoldimethylether, Dipropylenglykoldimethylether, Diethylenglykolethyl- und -butyletheracetat, N-Methylpyrrolidon und N-Methylcaprolactam, oder beliebige Gemische solcher Lösemittel.

30

Die organischen Colöser (B) können dem erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren, urethangruppenhaltigen Polymer bzw. dessen Dispersion nachträglich oder bei Herstellung zugegeben werden. Üblicherweise wird zumindest ein Teil der organischen

Lösemittel bei der Herstellung oder Dispergierung des erfindungsgemäßen Polymers zugegeben. Für die Herstellung colöserarmer oder colöserfreier Dispersionen ist es auch möglich, Hilfslösemittel während des Herstellprozesses zu verwenden, die in einem späteren Schritt wieder entfernt werden.

5

In der Anwendung als Beschichtungsmittel werden die Dispersionen enthaltend die erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren, urethangruppenhaltigen Polymere entweder allein oder in Kombination mit anderen wässrigen Bindemitteln eingesetzt. Solche wässrigen Bindemittel können z. B. aus Polyester-, Polyacrylat-, Polyepoxid- oder Polyurethanpolymeren aufgebaut sein. Auch die Kombination mit strahlenhär-
10 baren Bindemitteln, wie sie z.B. in der EP-A-0 753 531 beschrieben sind, ist möglich. Die Dispersionen enthaltend die erfindungsgemäßen Polymere können als solche oder in Kombination mit den aus der Lacktechnologie bekannten Hilfs- und Zusatzmitteln, wie z.B. Pigmenten, Füllstoffen sowie Lackhilfsmitteln z.B. Antiab-
15 setzmittel, Entschäumungs- und/oder Netzmittel, Verlaufmittel, Reaktiv-Verdünner, Weichmacher, Katalysatoren, Hilfslösemittel oder Verdicker zur Herstellung von Beschichtungen eingesetzt werden.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Beschichtungsmittel enthal-
20 tend die erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren, urethangruppenhaltigen Polymere.

Die Dispersionen enthaltend die erfindungsgemäßen Polymere werden als Binde-
mittel für die Herstellung von Beschichtungen verwendet. Solche Beschichtungen
können auf beliebige Substrate aufgebracht werden, z.B. Holz, Metall, Kunststoff,
25 Papier, Leder, Textilien, Filz, Glas oder mineralische Untergründe.

Bevorzugt ist die Herstellung oxidativ trocknender wässriger Beschichtungen, da-
durch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel als Bindemittel die erfindungs-
gemäßen wasserverdünnbaren, urethangruppenhaltigen Polymere (A) enthält.

30

Zur Beschleunigung der oxidativen Vernetzung können Sikkative zugesetzt werden.

Vorteilhaft an den Dispersionen, welche die erfindungsgemäßen Polymere (A) enthalten, ist, dass die Herstellung schnelltrocknender Beschichtungen ohne die Zugabe von Sikkativen möglich wird.

5

Ebenfalls bevorzugt ist die Herstellung UV-härtender Beschichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel als Bindemittel die erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren, urethangruppenhaltige Polymere (A) sowie ein oder mehrere Photoinitiatoren enthält.

10

Die so hergestellten UV-härtenden Beschichtungen zeichnen sich gegenüber den UV-härtenden Lacken des Stands der Technik durch eine besonders gute Schattenhärtung aus. Besonders bei der Beschichtung von Formgebilden tritt im Gegensatz zu Flächengebilden häufig das Problem auf, dass UV-härtende Beschichtungen an Stellen, an denen kein oder nur eine geringe Dosis UV-Licht einwirkt, weich, klebrig und/oder nicht beständig sind. Hier ist eine Nachhärtung über einen zweiten nicht vom UV-Licht abhängigen Mechanismus vorteilhaft.

Als Photoinitiatoren eignen sich z.B. aromatische Ketonverbindungen wie Benzophenone, Alkylbenzophenone, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon (Michlers Keton), Anthron und halogenierte Benzophenone. Ebenfalls geeignet sind Acylphosphinoxide, wie z. B. 2,4,6-Trimethyl-benzoyl-diphenylphosphinoxid, Phenylglyoxylsäureester, Anthrachinon und seine Derivate, Benzilketale und Hydroxyalkylphenone. Es können auch Gemische dieser Verbindungen eingesetzt werden.

25

Der Auftrag der Beschichtungsmittel, enthaltend die erfindungsgemäßen Polymere (A) kann auf bekannte Weisen, z.B. durch Streichen, Gießen, Rakeln, Spritzen, Sprühen, Schleudern, Walzen oder Tauchen erfolgen. Die Trocknung des Lackfilms kann bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, aber auch durch Einbrennen bei bis zu 200°C erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Trocknung bei Raumtemperatur oder nur leicht darüber. Sind UV-härtende Bestandteile in den erfindungsgemäßen Disper-

30

sionen enthalten, so kann der Trocknungsprozess zusätzlich noch eine Bestrahlung mit UV-Licht beinhalten.

5 Bei der Trocknung der Beschichtungen wird bevorzugt zunächst Wasser und gegebenenfalls weiteres Lösungsmittel mit bekannten Verfahren aus der Beschichtung entfernt, anschließend erfolgt die Bestrahlung mit UV-Licht und zuletzt die oxidative Trocknung.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Substrate beschichtet mit Beschichtungsmitteln enthaltend die erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren, urethangruppenhaltigen Polymere (A).

Beispiele

Alle Prozentangaben sind Gewichtsprozente.

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

In ein 15l-Reaktionsgefäß mit Rührer, Heizvorrichtung und Wasserabscheider mit Kühlvorrichtung werden 1022 g Isophthalsäure, 6900 g Sojaölfettsäure, 1278 g Benzoesäure, 3353 g Pentaerythrit und 911 g Phthalsäureanhydrid eingewogen und unter Stickstoff in einer Stunde auf 140°C aufgeheizt. In weiteren 8 Stunden heizt man auf 220°C auf und kondensiert bei dieser Temperatur so lange, bis eine Säurezahl kleiner 3 erreicht ist. Das so erhaltene Polyesterharz hat eine Viskosität (bestimmt als Auslaufzeit einer 75 %igen Lösung des Polyesters in Xylol im DIN 4-Becher bei 23°C) von 105 Sekunden und eine OH-Zahl von 175 mg KOH/g.

In einem 4l-Reaktionsgefäß mit Kühl-, Heiz- und Rührvorrichtung werden 607 g des oben beschriebenen Polyesters vorgelegt und zusammen mit 58 g Dimethylolpropionsäure, 150 g eines linearen Polyetherdiols mit einer OH-Zahl von 75 mg KOH/g, welches durch ringöffnende Polymerisation von 3,4-Epoxy-1-buten mit 3,4-Dihydroxy-1-buten als Starter hergestellt wurde, 75 g N-Methylpyrrolidon, 75 g Dipropylenglykoldimethylether und 22 g Triethylamin auf 80°C aufgeheizt und 30 min homogenisiert. Anschließend gibt man 185 g 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI) unter kräftigen Rühren zu, heizt (unter Ausnutzung der Exothermie der Reaktion) auf 100°C auf und hält das Gemisch solange bei dieser Temperatur, bis sich keine NCO-Gruppen mehr feststellen lassen.

Das lineare Polyetherdiol ist durch Zugabe einer Lösung von 37 g (0,42 mol) 3,4-Dihydroxy-1-buten, 600 g 3,4-Epoxy-1-buten und 1 ml Trimethylorthobenzoat zu 50 g eines DMC-Katalysators gemäß EP-A 0 700 049, gelöst in 5 ml Toluol, bei 120°C hergestellt worden. Die Geschwindigkeit der Zugabe wurde so gewählt, dass die Reaktionstemperatur 155°C nicht übersteigt. Die Reaktionstemperatur wird

anschließend bei 150°C gehalten, bis das 3,4-Epoxy-1-buten vollständig abreagiert hat. Das Produkt hat ein mittels GPC bestimmtes Molekulargewicht von 2074 mol und eine Polydispersität von $M_w/M_n = 1,15$.

- 5 Anschließend wird bei 95°C mit 1000 g dest. Wasser dispergiert und mit Wasser und Triethylamin auf eine Viskosität von 930 mPas ($D = 40 \text{ s}^{-1}$, 23°C) eingestellt.

Das so erhaltene wässrige urethanmodifizierte Polyesterharz hat eine Säurezahl von 26 mg KOH/g, eine mittlere Teilchengröße von 150 nm und einen Festkörpergehalt
10 von 45,6 %.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

In einem 4l-Reaktionsgefäß mit Kühl-, Heiz- und Rührvorrichtung werden 607 g des
15 Polyesters aus Bsp. 1 vorgelegt und zusammen mit 58 g Dimethylolpropionsäure, 150 g eines linearen Polyetherdiols mit einer OH-Zahl von 73 mg KOH/g und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1300, welches durch ringöffnende Polymerisation einer Mischung von 3,4-Epoxy-1-buten und Propylenoxid (Molverhältnis 50 : 50) mit Tripropylenglykol als Starter hergestellt wurde, 150 g N-Methylpyrrolidon und 22 g Triethylamin auf 80°C aufgeheizt und 30 min homogenisiert. Anschließend gibt man 185 g 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI) unter kräftigen Rühren zu, heizt (unter Ausnutzung der Exothermie der
20 Reaktion) auf 100°C auf und hält das Gemisch solange bei dieser Temperatur, bis sich keine NCO-Gruppen mehr feststellen lassen.

25 Das lineare Polyetherdiol wurde entsprechend Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Reaktion des Katalysators, des Starters, des Propylenoxids und des 3,4-Epoxy-1-butens in einem Autoklaven durchgeführt wurde.

30 Anschließend wird bei 95°C mit 1000 g dest. Wasser dispergiert und mit Wasser und Triethylamin auf eine Viskosität von 640 mPas ($D = 40 \text{ s}^{-1}$, 23°C) eingestellt.

Das so erhaltene wässrige urethanmodifizierte Polyesterharz hat eine Säurezahl von 26 mg KOH/g, eine mittlere Teilchengröße von 170 nm und einen Festkörpergehalt von 45,8 %.

5

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

In einem 4l-Reaktionsgefäß mit Kühl-, Heiz- und Rührvorrichtung werden 612 g des Polyesters aus Bsp. 1 vorgelegt und zusammen mit 58 g Dimethylolpropionsäure, 150 g eines Polyethertriols mit einer OH-Zahl von 56 mg KOH/g und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 4200, welches durch ringöffnende Polymerisation einer Mischung von 3,4-Epoxy-1-buten und Propylenoxid (Molverhältnis 50 : 50) mit einem auf Glycerin gestarteten Propylenoxid-Polyether der OH-Zahl 238 als Starter hergestellt wurde, 150 g N-Methylpyrrolidon und 22 g Triethylamin auf 80°C aufgeheizt und 30 min homogenisiert. Anschließend gibt man 180 g 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI) unter kräftigen Rühren zu, heizt (unter Ausnutzung der Exothermie der Reaktion) auf 100°C auf und hält das Gemisch solange bei dieser Temperatur, bis sich keine NCO-Gruppen mehr feststellen lassen.

20

Das lineare Polyetherdiol wurde entsprechend Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Reaktion des Katalysators, des Starters, des Propylenoxids und des 3,4-Epoxy-1-butens in einem Autoklaven durchgeführt wurde.

25 Anschließend wird bei 95°C mit 1000 g dest. Wasser dispergiert und mit Wasser und Triethylamin auf eine Viskosität von 1070 mPas ($D = 40 \text{ s}^{-1}$, 23°C) eingestellt.

Das so erhaltene wässrige urethanmodifizierte Polyesterharz hat eine Säurezahl von 27 mg KOH/g, eine mittl. Teilchengröße von 200 nm und einen Festkörpergehalt von 46,1 %.

30

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

In einem 4l-Reaktionsgefäß mit Kühl-, Heiz- und Rührvorrichtung werden 602 g des Polyesters aus Bsp. 1 vorgelegt und zusammen mit 58 g Dimethylolpropionsäure, 150 g des in Bsp. 1 verwendeten linearen Polyetherdiols der OH-Zahl 75 mg KOH/g, 150 g N-Methylpyrrolidon und 22 g Triethylamin auf 80°C aufgeheizt und 30 min homogenisiert. Anschließend gibt man 190 g 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI) unter kräftigen Rühren zu, heizt (unter Ausnutzung der Exothermie der Reaktion) auf 100°C auf und hält das Gemisch solange bei dieser Temperatur, bis sich keine NCO-Gruppen mehr feststellen lassen.

Anschließend wird bei 95°C mit 1000 g dest. Wasser dispergiert und mit Wasser und Triethylamin auf eine Viskosität von 620 mPas ($D = 40 \text{ s}^{-1}$, 23°C) eingestellt.

Das so erhaltene wässrige urethanmodifizierte Polyesterharz hat eine Säurezahl von 26 mg KOH/g, eine mittlere Teilchengröße von 240 nm und einen Festkörpergehalt von 45,7 %.

Beispiel 5 (erfindungsgemäß):

20

In ein 15l-Reaktionsgefäß mit Rührer, Heizvorrichtung und Wasserabscheider mit Kühlvorrichtung werden 1347 g Trimethylolpropan, 5631 g Sojaölfettsäure, 3722 g Phthalsäureanhydrid und 2614 g Neopentylglykol eingewogen und unter Stickstoff in einer Stunde auf 140°C aufgeheizt. In weiteren 8 Stunden heizt man auf 220°C auf und kondensiert bei dieser Temperatur solange, bis eine Säurezahl kleiner 3 erreicht ist. Das so erhaltene Polyesterharz hat eine Viskosität (bestimmt als Auslaufzeit einer 80 %igen Lösung des Polyesters in Xylol im DIN 4-Becher bei 23°C) von 59 Sekunden und eine OH-Zahl von 46 mg KOH/g.

In einem 4l-Reaktionsgefäß mit Kühl-, Heiz- und Rührvorrichtung werden 1410 g der oben beschriebenen Polyestervorstufe und zusammen mit 151 g Dimethylol-

propionsäure, 390 g des in Bsp. 1 beschriebenen linearen Polyetherdiols der OH-Zahl 75 mg KOH/g und 650 g N-Methylpyrrolidon auf 100°C aufgeheizt und 30 min homogenisiert. Anschließend kühlt man auf 70°C und gibt 650 g 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI) unter kräftigen Rühren zu. Man hält
5 das Reaktionsgemisch unter Rühren bei dieser Temperatur, bis ein NCO-Gehalt von 2,5 % erreicht ist (ca. 10 - 15 h). Dann rührt man 114 g Triethylamin homogen unter.

10 In einem 6l-Reaktionsgefäß mit Kühl-, Heiz- und Rührvorrichtung gibt man anschließend 2080 g des so erhaltenen, auf 55°C temperierten NCO-Prepolymers unter Rühren innerhalb von 5 - 10 min in 1395 g auf 30°C vortemperiertes dest. Wasser. Es stellt sich eine Mischtemperatur von ca. 40°C ein. Man kühlt die Rohdispersion auf ca. 30°C und gibt dann unter Rühren eine Lösung von 36,4 g Ethylendiamin in 815 g dest. Wasser zu. Man rührt noch 2 h bei 35 - 40°C nach und stellt dann mit
15 Wasser und Triethylamin auf eine Viskosität von 2300 mPas ($D = 40 \text{ s}^{-1}$, 23°C) ein.

Die so hergestellte Polyurethandispersion hat eine Säurezahl (100 %ig) von 25 mg KOH/g, eine mittlere Teilchengröße von 42 nm und einen Festkörpergehalt von 37,2 %.

20

Beispiel 6 (Vergleichbeispiel):

Herstellung einer Fettsäure-basierenden urethanmodifizierten Polyesterdispersion

25 In einem 4l-Reaktionsgefäß mit Kühl-, Heiz- und Rührvorrichtung werden 1126 g der Polyestervorstufe aus Bsp. 1 vorgelegt und zusammen mit 87,5 g Dimethylolpropionsäure, 244 g N-Methylpyrrolidon und 33 g Triethylamin auf 80°C aufgeheizt und 30 min homogenisiert. Anschließend gibt man 286,5 g 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI) unter kräftigen Rühren zu, heizt (unter Ausnutzung der Exothermie der Reaktion) auf 100°C auf und hält das Gemisch solange
30 bei dieser Temperatur, bis sich keine NCO-Gruppen mehr feststellen lassen.

- 27 -

Anschließend werden 14,4 g ethoxyliertes Nonylphenol zugegeben, in ca. 1400 g Wasser dispergiert, homogenisiert und mit Wasser und Triethylamin auf eine Viskosität von 1100 mPas ($D = 40 \text{ s}^{-1}$, 23°C) eingestellt. Das erhaltene wässrige urethanmodifizierte Polyesterharz hat eine Säurezahl von 27 mg KOH/g und einen Festkörpergehalt von 45 %.

Anwendungsbeispiel 1 (oxidativ trocknende Decklacke):

Die Dispersionen der Beispiele 1 - 5 sowie des Vergleichsbeispiels 6 werden mit Octasoligen® Co 7 aqua (Cobalt-Sikkativ, 50% ig in Wasser, Borchers GmbH) entsprechend einer Konzentration von 0,06 % Co-Metall bezogen auf Festharz (Bindemittel 100 %ig) versetzt, mit Wasser auf eine Auslaufzeit von ca. 30 Sekunden (DIN-4-Becher, 23°C) verdünnt und mit einem Rakel auf entfettete Glasplatten bzw. entfettete Stahlbleche aufgetragen (Trockenfilmschichtstärke $50 \mu\text{m}$). Nach Trocknung bei Raumtemperatur erhält man störungsfreie Lackfilme mit gutem Eigenschaftsniveau.

Anwendungstechnische Eigenschaften von oxidativ trocknenden Lacken nach Anwendungsbeispiel 1 auf Basis der Dispersionen aus Bsp. 1 - 6:

Dispersion aus Beispiel	Glanz 20°	Durch- trocknung	Xylol- Beständig- keit *	Pendelhärte nach 2d / 14 d RT	Wasserfest. runzeln (8 / 24 h)	Wasserfest. Glanzabfall* (3 / 8 / 24 h)
1	80	7 h	2	24 / 76 s	i.O / i.O.	0 / 2 / 4
2	77	8 h	2	18 / 46 s	i.O / i.O.	0 / 2-3 / 5
3	74	8 h	2	16 / 54 s	i.O / i.O.	0 / 3 / 5
4	71	7 h	2	31 / 95 s	i.O / i.O.	0 / 0 / 3
5	75	7 h	2	21 / 35 s	i.O / i.O.	0 / 1 / 4
6 (Vergleich)	78	8 h	2	26 / 59 s	gerunzelt / stark gerunzelt	2 / 4 / 5

*: Bewertungen von 0 - 5 möglich; 0 = Film unbeschädigt, 5 = Film sehr stark beschädigt

Die Tabelle 1 zeigt, dass die Dispersionen, hergestellt entsprechend der erfindungsgemäßen Beispiele 1-5, eine verbesserte Wasserfestigkeit aufweisen. Beim Vergleichsbeispiel 6 findet man sowohl einen deutlichen Glanzabfall schon nach 3 h als auch nach 8 h ein leichtes Runzeln und nach 24 h ein starkes Runzeln des Films, welches auch nicht mehr reversibel ist. Die Lacke, basierend auf den Beispielen 1 bis 5, zeigen hingegen deutlich bessere Ergebnisse.

Beispiel 7 (erfindungsgemäß):

10

In einem 2 l Vierhalskolben mit Rührvorrichtung, Rückflusskühler und Innenthermometer werden 163,8 g des in Bsp. 1 beschriebenen linearen Polyetherdiols der OH-Zahl 75 mg KOH/g, 181 g eines Polytetramethylenetherglycols mit einer OH-Zahl von 56 mg KOH/g, 37,2 g Dimethylolpropionsäure, 18,3 g 1,6-Hexandiol und 97,4 g N-Methylpyrrolidon miteinander vermischt und auf 70°C aufgeheizt, bevor 275,5 g Desmodur® W (Produkt der Bayer AG, Leverkusen) zügig zugegeben werden. Die Temperatur wird bei 80°C gehalten, bevor sie mit Erreichen eines NCO-Gehalts des Prepolymers von 4,4 % auf 70°C gesenkt wird und 19,6 g Triethylamin zugegeben werden. Nach 10 min werden 500 g des Prepolymers innerhalb von 5 Minuten in einen zweiten, mit Rührer bestückten und mit 670 g Wasser (20°C) gefüllten 2 l Kolben überführt. Nach 10 Minuten intensiven Rührens wird innerhalb von 5 min. eine Mischung aus 5,2 g Hydrazinhydrat, 8,4 g Ethylendiamin und 74,4 g Wasser addiert. Daraufhin wird solange bei 40°C gerührt, bis in der Dispersion kein NCO mehr nachweisbar ist. Die Polyurethandispersion hat eine mittlere Teilchengröße von 69 nm und einen Festkörpergehalt von 35,3 %.

25

Ein Klarlack, bestehend aus 87,9 % dieser Polyurethandispersion, 3,0 % Butylglycol, 1,0 % Byk® 028 (Entschäumer, Fa. Byk Chemie, Wesel), 0,2 % Byk® 024 (Entschäumer, Fa. Byk), 0,2 % Byk® 346 (Untergrundbenetzungsadditiv, Fa. Byk), 0,5 % Byk® 381 (Verlaufsadditiv, Fa. Byk), 0,2% TS® 100 (Mattierungsmittel, Fa. Degussa AG, Frankfurt), 2,0 % Aquamat® 263 (Wachs/Slipadditiv, Fa. Byk) und

30

2,0 % Acrysol® RM 8 (5%ig, Verdicker, Fa. Rohm & Haas, Philadelphia) wird mit einem Rakel mit einer Spaltbreite von 200 µm auf eine Glasplatte aufgerakelt und 7d bei Raumtemperatur getrocknet. Man erhält einen klaren, glänzenden Film mit einer Pendelhärte (Trocknung 14 Tage bei RT) von 115 Sekunden.

5

Beispiel 8 (erfindungsgemäß)

In einem 2 l Vierhalskolben mit Rührvorrichtung, Rückflusskühler und Innenthermometer werden 163,8 g des in Bsp. 2 beschriebenen linearen Polyetherdiols der OH-Zahl 73 mg KOH/g, 181 g eines Polytetramethylenetherglycols mit einer OH-Zahl von 56 mg KOH/g, 37,2 g Dimethylolpropionsäure, 18,3 g 1,6-Hexandiol und 97,4 g N-Methylpyrrolidon miteinander vermischt und auf 70°C aufgeheizt, bevor 275,5 g Desmodur® W (Produkt der Bayer AG, Leverkusen) zügig zugegeben werden. Die Temperatur wird bei 80°C gehalten, bevor sie mit Erreichen eines NCO-Gehalts des Prepolymers von 4,4 % auf 70°C gesenkt wird und 19,6 g Triethylamin zugegeben werden. Nach 10 min werden 500 g des Prepolymers innerhalb von 5 Minuten in einen zweiten, mit Rührer bestückten und mit 670 g Wasser (20°C) gefüllten 2 l Kolben überführt. Nach 10 Minuten intensiven Rührens wird innerhalb von 5 min. eine Mischung aus 5,2 g Hydrazinhydrat, 8,4 g Ethylendiamin und 74,4 g Wasser addiert. Daraufhin wird solange bei 40°C gerührt, bis in der Dispersion kein NCO mehr nachweisbar ist. Die so Polyurethandispersion hat eine mittlere Teilchengröße von 70 nm und einen Festkörpergehalt von 35,3 %.

Ein Klarlack, bestehend aus 87,9 % dieser Polyurethandispersion, 3,0 % Butylglycol, 1,0 % Byk® 028 (Entschäumer, Fa. Byk), 0,2 % Byk® 024 (Entschäumer, Fa. Byk), 0,2 % Byk® 346 (Untergrundbenetzungsadditiv, Fa. Byk), 0,5 % Byk® 381 (Verlaufsadditiv, Fa. Byk), 0,2 % TS® 100 (Mattierungsmittel, Fa. Degussa), 2,0 % Aquamat® 263 (Wachs/Slipadditiv, Fa. Byk) und 2,0% Acrysol® RM 8 (5%ig, Verdicker, Fa. Rohm & Haas) wird mit einem Rakel mit einer Spaltbreite von 200 µm auf eine Glasplatte aufgerakelt und 7d bei Raumtemperatur getrocknet. Man erhält

30

einen klaren, glänzenden Film mit einer Pendelhärte (Trocknung 14 Tage bei RT) von 80 Sekunden.

Beispiel 9

5 *Oligomer Vorstufe für Bsp.10*

In einem 5l-Reaktor mit Destillationsaufsatz werden 3200 g Ricinusöl und 1600 g Sojaöl sowie 2,4 g Dibutylzinnoxid eingewogen. Ein Stickstoffstrom (5 l/h) wird durch die Reaktanden geleitet. Innerhalb von 140 min wird auf 240°C aufgeheizt.
10 Nach 7 h bei 240°C wird abgekühlt. Die OH-Zahl beträgt 109 mg KOH/g, die Säurezahl 2,5 mg KOH/g.

Beispiel 10 (Vergleichsbeispiel):

Herstellung einer Fettsäure-basierenden Polyurethandispersion

15

339 g Polytetramethylenetherglycols mit einer OH-Zahl von 56 mg KOH/g, 248 g der Polyester-Oligomer-Vorstufe, 70 g Dimethylolpropionsäure, 34 g 1,6-Hexandiol und 34 g N-Methylpyrrolidon werden auf 70°C aufgeheizt und gerührt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Dann werden 516 g Desmodur® W (Bayer AG,
20 Leverkusen) zugegeben und auf 100°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wird gerührt, bis der NCO-Gehalt 4,1 % beträgt. Dann wird auf 70°C abgekühlt und 52,6 g Triethylamin zugegeben.

650 g dieser Lösung werden unter heftigem Rühren in 601 g Wasser, das bei einer
25 Temperatur von 30°C vorgelegt wird, dispergiert. Nach Dispergierung werden 5 min nachgerührt. Dann wird innerhalb von 5 min eine Lösung von 3,9 g Hydrazinhydrat und 10,2 g Ethylendiamin in 200 g Wasser zugegeben. Zur vollständigen Abreaktion der Isocyanatgruppen wird bei 45°C gerührt, bis keine NCO-Gruppen mehr nachweisbar sind.

30

Die so hergestellte Polyurethandispersion hat eine mittlere Teilchengröße von 60 nm und einen Festkörpergehalt von 35 %.

Ein Klarlack, bestehend aus 87,9 % dieser Polyurethandispersion, 3,0 % Butylglycol, 1,0 % Byk® 028 (Entschäumer, Fa. Byk), 0,2 % Byk® 024 (Entschäumer, Fa. Byk), 0,2 % Byk® 346 (Untergrundbenetzungsadditiv, Fa. Byk), 0,5 % Byk® 381 (Verlaufsadditiv, Fa. Byk), 0,2 % TS® 100 (Mattierungsmittel, Fa. Degussa), 2,0 % Aquamat® 263 (Wachs/Slipadditiv, Fa. Byk) und 2,0 % Acrysol® RM 8 (5%ig, Verdicker, Fa. Rohm & Haas) wird mit einem Rakel mit einer Spaltbreite von 200 µm auf eine Glasplatte aufgerakelt und 7d bei Raumtemperatur getrocknet. Man erhält einen klaren, glänzenden Film mit einer Pendelhärte (Trocknung 14 Tage bei RT) von 75 Sekunden.

Beispiel 11 (erfindungsgemäß):

UV-härtende und oxidativ trocknende Dispersion

In einem 2l-Reaktionsgefäß mit Rührer, Innenthermometer und Gaseinleitung (Luftstrom 2 bis 3 l/h) werden 313,0 g des Polyesteracrylats Laromer® PE 44F (Polyesteracrylat; BASF AG, Ludwigshafen, DE), OH-Gehalt ca. 80 mg KOH/g, sowie 87,7 g Polyetherdiols aus Beispiel 1, 21,0 g Dimethylolpropionsäure, 0,5 g Dibutylzinn-dilaurat, 172,2 g Aceton vorgelegt, mit 79,9 g Desmodur® I (Isophorondiisocyanat; Bayer AG, Leverkusen, DE) und 39,4 g Desmodur® H (Hexamethylendiisocyanat; Bayer AG, Leverkusen, DE) versetzt und derart aufgeheizt, dass ein konstanter Aceton-Rückfluss herrscht. Es wird solange bei dieser Temperatur gerührt, bis die Reaktionsmischung einen NCO-Gehalt von 1,6 Gew.% aufweist. Dann wird auf 40°C abgekühlt, und es werden schnell 15,8 g Triethylamin zugegeben. Nach 10 min wird die Reaktionsmischung unter schnellem Rühren in 938,1 g Wasser von 18°C gegossen. Nachdem sich die Dispersion ausgebildet hat, werden 8,0 g Ethylendiamin in 23,5 g Wasser zugefügt. Nach 30 min Nachrühren ohne Heizen oder Kühlen wird das Produkt im Vakuum (50 mbar, max. 50°C) destilliert, bis ein Festkörper von 38,6 Gew.-% erreicht ist. Die Viskosität der Dispersion betrug 24,7 s Auslaufzeit im

DIN 4 Becher, der pH-Wert wurde mit 8,6 bestimmt, und die mittlere Teilchengröße nach Laser-Korrelations-Spektroskopie-Messung (Zetasizer 1000, Malvern Instruments, Malvern, UK) betrug 60,0 nm.

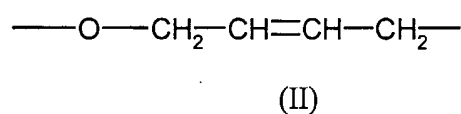
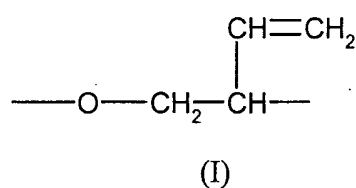
5 **Anwendungsbeispiel 12**

10 In einen Teil der erfindungsgemäßen Dispersion nach Beispiel 11 werden 1,5 Gew.-% Irgacure[®] 500 (Photoinitiator, Fa. Ciba Spezialitätenchemie, Lampertheim, DE) auf Festgehalt der Dispersion berechnet eingerührt. Nach Stehen über Nacht wird die Dispersion mittels eines 150 µm Knochenrakels auf eine Glasplatte aufgezogen. Die beschichtete Glasplatte wird 40 min bei Raumtemperatur gelagert. Es bildet sich ein klarer, transparenter und griffrockener Film aus. Im Anschluss wird die beschichtete Glasplatte mit einer Geschwindigkeit von 5 m/min unter einem Quecksilbermitteldruckstrahler (Leistung 80 W/cm Lampenlänge) herbewegt. Der so

15 UV-gehärtete Film zeigt 30 min nach der Bestrahlung eine Pendelhärte nach König von 59. Innerhalb von 36 Stunden Lagerung bei Raumtemperatur steigt die Pendelhärte bis auf 82.

Patentansprüche

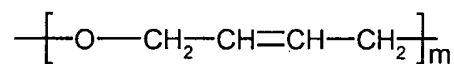
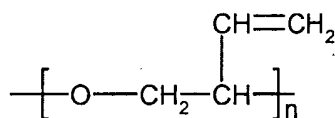
1. Wasserverdünnbares, urethangruppenhaltiges Polymer mit ionischen und/oder potentiell ionischen Gruppen, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer die Wiederholungseinheiten (A1) der Formel (I) und/oder (A2) der Formel (II)



enthält.

10

2. Wasserverdünnbares Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass die Wiederholungseinheiten A1, A2 oder Gemische A1/A2 im Polymer in Blöcken



- 15 oder in aus beiden Struktureinheiten gemischten Blöcken mit p Wiederholungseinheiten vorliegen, wobei n, m, p jeweils ganze Zahlen von 3 bis 100 darstellen.

- 20 3. Wasserverdünnbares Polymer gemäß der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ein Reaktionsprodukt ist enthaltend die Komponenten

- (a1) 5 bis 80 Gew.-% Polyisocyanate,
 (a2) 10 bis 80 Gew.-% Polyole und/oder Polyamine eines mittleren Molgewichts M_n von mindestens 400,
 25 (a3) 2 bis 15 Gew.-% Verbindungen, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und mindestens eine ionische und/oder potentiell ionische Gruppe aufweist,

- (a4) 0 bis 20 Gew.-% niedermolekulare Polyole und/oder sekundäre Polyamine,
- (a5) 0 bis 20 Gew.-% Kettenstopper,
- (a6) 0 bis 20 Gew.-% Kettenverlängerer, die mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen aufweisen und von (a2), (a3) und (a4) verschieden sind.
4. Wasserverdünnbares Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich C=C-Doppelbindungen in Struktureinheiten einfach oder mehrfach ungesättigter Fettsäuren enthält.
5. Wasserverdünnbares Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich C=C-Doppelbindungen in Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester-Einheiten A3 der Formel (III),
- $$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CR}-\text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{O}- \end{array} \quad (\text{III})$$
- aufweist.
6. Wasserverdünnbares Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer einen Gehalt an ionischen und/oder potentiell ionischen Gruppen von 9 bis 100 meq/100g aufweist.
7. Wasserverdünnbares Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass ionische und/oder potentiell ionische Gruppen Carboxyl- und/oder Sulfonsäure-Gruppen sind.
8. Wasserverdünnbares Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer einen Gehalt an Urethangruppen [NHCOO] von 1 bis 40 Gew.-% aufweist.

- 5
9. Wasserverdünnbares Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer einen Gehalt an Struktureinheiten A_1 und/oder A_2 von 2 bis 80 Gew.-% aufweist.
- 10
10. Wässrige Dispersion enthaltend
- (A) 20 bis 70 Gew.-% mindestens eines wasserverdünnbaren, urethangruppenhaltiges Polymers gemäß Anspruch 1,
- (B) 0 bis 20 Gew.-% an organischen Lösungsmitteln und
- (C) 10 bis 70 Gew.-% Wasser.
- 15
11. Beschichtungsmittel enthaltend ein wasserverdünnbares, urethangruppenhaltiges Polymer gemäß Anspruch 1.
12. Verfahren zur Herstellung oxidativ trocknender Beschichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel als Bindemittel wasserverdünnbare, urethangruppenhaltige Polymere gemäß Anspruch 1 enthält.
- 20
13. Verfahren zur Herstellung UV-härtender Beschichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel als Bindemittel wasserverdünnbare, urethangruppenhaltige Polymere gemäß Anspruch 1 sowie ein oder mehrere Photoinitiatoren enthält.
- 25
14. Verwendung der wasserverdünnbaren, urethangruppenhaltigen Polymere gemäß Anspruch 1 zur Herstellung oxidativ trocknender Beschichtungen.
15. Verwendung der wasserverdünnbaren, urethangruppenhaltigen Polymere gemäß Anspruch 1 zur Herstellung UV-härtender Beschichtungen.

16. Substrate beschichtet mit Beschichtungsmitteln enthaltend wasserverdünnbare, urethangruppenhaltige Polymere gemäß Anspruch 1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/01613

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D175/14 C08G18/08 C08G18/40 C08G18/48

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)

IPC 7 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 991 036 A (NUDENBERG WALTER ET AL) 9 November 1976 (1976-11-09) column 10, line 6 - line 19; example 4E column 12, line 45 -column 13, line 6; example 8 table 1	1,3,6,8, 9,11,16
Y	DE 199 30 961 A (BAYER AG) 11 January 2001 (2001-01-11) page 4, line 31 - line 54; example 1 page 5, line 58 -page 6, line 3 -/--	1-3, 6-11,14, 16

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in 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 document 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

12 May 2003

Date of mailing of the international search report

20/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Öhm, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/01613

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 00 66649 A (SLEGEIR WILLIAM ANTHONY ;LIU YAO CHING (US); EASTMAN CHEM CO (US);) 9 November 2000 (2000-11-09) cited in the application claims 1,19 page 2, line 10 - line 13 page 14, line 5 - line 11 page 30, line 12 - line 13 -----	1-3, 6-11,14, 16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/01613

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3991036	A	09-11-1976	US 3940396 A CA 1023740 A1	24-02-1976 03-01-1978
DE 19930961	A	11-01-2001	DE 19930961 A1 AU 5974900 A BR 0012177 A CA 2378149 A1 CN 1360606 T WO 0102455 A1 EP 1198487 A1 JP 2003504432 T TR 200200064 T2	11-01-2001 22-01-2001 12-03-2002 11-01-2001 24-07-2002 11-01-2001 24-04-2002 04-02-2003 21-05-2002
WO 0066649	A	09-11-2000	BR 0010264 A CN 1359401 T EP 1175456 A1 JP 2002543256 T WO 0066649 A1 US 6451926 B1	13-02-2002 17-07-2002 30-01-2002 17-12-2002 09-11-2000 17-09-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/01613

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D175/14 C08G18/08 C08G18/40 C08G18/48

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

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C09D

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

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

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 991 036 A (NUDENBERG WALTER ET AL) 9. November 1976 (1976-11-09) Spalte 10, Zeile 6 – Zeile 19; Beispiel 4E Spalte 12, Zeile 45 – Spalte 13, Zeile 6; Beispiel 8 Tabelle 1 ---	1,3,6,8, 9,11,16
Y	DE 199 30 961 A (BAYER AG) 11. Januar 2001 (2001-01-11) Seite 4, Zeile 31 – Zeile 54; Beispiel 1 Seite 5, Zeile 58 – Seite 6, Zeile 3 --- -/--	1-3, 6-11,14, 16



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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Mai 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/05/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL – 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Öhm, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 00 66649 A (SLEGEIR WILLIAM ANTHONY ;LIU YAO CHING (US); EASTMAN CHEM CO (US);) 9. November 2000 (2000-11-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,19 Seite 2, Zeile 10 - Zeile 13 Seite 14, Zeile 5 - Zeile 11 Seite 30, Zeile 12 - Zeile 13 -----	1-3, 6-11,14, 16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/01613

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3991036	A	09-11-1976	US	3940396 A	24-02-1976
			CA	1023740 A1	03-01-1978
DE 19930961	A	11-01-2001	DE	19930961 A1	11-01-2001
			AU	5974900 A	22-01-2001
			BR	0012177 A	12-03-2002
			CA	2378149 A1	11-01-2001
			CN	1360606 T	24-07-2002
			WO	0102455 A1	11-01-2001
			EP	1198487 A1	24-04-2002
			JP	2003504432 T	04-02-2003
			TR	200200064 T2	21-05-2002
WO 0066649	A	09-11-2000	BR	0010264 A	13-02-2002
			CN	1359401 T	17-07-2002
			EP	1175456 A1	30-01-2002
			JP	2002543256 T	17-12-2002
			WO	0066649 A1	09-11-2000
			US	6451926 B1	17-09-2002