

(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
8. August 2013 (08.08.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/113739 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/12 (2006.01) *C08G 18/42* (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01) *C08G 18/44* (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01) *C09D 175/16* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/051757

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Januar 2013 (30.01.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
12153441.6 1. Februar 2012 (01.02.2012) EP

(71) Anmelder: **BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH** [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 10, 40789 Monheim (DE).

(72) Erfinder: **SOMMER, Stefan**; Sürderstr. 9, 51375 Leverkusen (DE). **LIPPEMEIER, Jürgen**; Gudrunstr. 7, 51147 Köln (DE).

(74) Anwalt: **BIP PATENTS**; c/o Bayer Intellectual Property GmbH, Creative Campus Monheim, Alfred-Nobel-Str. 10, 40789 Monheim (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) **Title:** LOW-VISCOSITY, CATIONICALLY HYDROPHILISED POLYURETHANE DISPERSIONS

(54) **Bezeichnung :** NIEDRIGVISKOSE, KATIONISCH HYDROPHILIERTER POLYURETHANDISPERSIONEN

(57) **Abstract:** The present invention describes a method for producing low-viscosity, radiation-hardenable aqueous dispersions on the basis of polyurethane acrylates (UV-PUDs), wherein the UV-PUDs hydrophilised cationically and/or with potentially cationic groups have a lower initial viscosity if a greater share of the urethanisation, in other words reaction of the NCO-functionalised compounds with the OH-functionalised compounds, first takes place in the absence of acid-bearing compounds and the integration of the acid-bearing compounds via hydroxyl function thereof takes place as late as possible.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von niedrigviskosen strahlenhärtbaren, wässrigen Dispersionen auf Basis von Polyurethanacrylaten (UV-PUDs), wobei die kationisch und/oder mit potentiell kationischen Gruppen hydrophilierte UV-PUDs eine niedrigere Anfangsviskosität aufweisen, wenn ein großer Teil der Urethanisierung, d. h. Umsetzung der NCO-funktionalisierten Verbindungen mit den OH-funktionalisierten Verbindungen, zuerst in Abwesenheit der säuretragenden Verbindungen stattfindet und der Einbau der säuretragenden Verbindungen über deren Hydroxylfunktion möglichst spät stattfindet.



WO 2013/113739 A1

Niedrigviskose, kationisch hydrophilierte Polyurethandispersionen

Wässrige, strahlenhärtbare Lacke, die auf Polyurethan(meth)acrylatdispersionen beruhen, erobern immer größere Marktanteile, weil deren Beschichtungen auf Holz, Kunststoffen und anderen Substraten sehr gute chemische und mechanische Beständigkeiten aufweisen. Weitere Vorteile sind die niedrige Viskosität, wie sie für Sprühapplikationen benötigt wird, sowie die sekundenschnelle Aushärtung durch aktinische Strahlung.

In der Regel werden strahlenhärtbare, wässrige Polyurethandispersionen über anionische Gruppen, oder über anionische Gruppen in Gegenwart von hydrophilen Polyethergruppen hydrophiliert. In der Literatur ist die Hydrophilierung über kationische Gruppen prinzipiell bekannt, allerdings finden sich wenige konkrete Beispiele. Die meisten Anwendungen für wässrige, strahlenhärtbare Polyurethandispersionen basieren auf anionisch hydrophilierte Typen. Dabei können wässrige Bindemittel mit kationischer Hydrophilierung hervorragend geeignet sein, wenn es um Lacke für Papier und Leder als auch um Tinten geht. Außerdem zeigt sich in Mehrschichtaufbauten auf diversen Substraten, wie Kunststoffen und Holz, dass die Kombination von Beschichtungen auf Basis anionisch hydrophilierten Bindemitteln mit Beschichtungen auf Basis kationisch hydrophilierten Bindemitteln zur besseren Haftung zwischen den Schichten sowie besseren Beständigkeiten führt.

In DE-A1 2732955 werden kationisch hydrophilierte Urethanacrylatdispersionen als Bindemittel zur kathodischen Tauchlackierung beschrieben. Die Viskosität der Bindemittel ist für diese Anwendung nicht entscheidend, da die Bindemittel auf sehr niedrige Festkörpergehalte von 10 Gew.-% verdünnt werden. Der Einbau der potentiell kationischen Gruppen erfolgt zu Anfang der Synthese des Polyurethans.

In EP-A1 1489120 werden strahlenhärtbare, wässrige Polyurethan(meth)acrylatdispersionen zur Herstellung von Beschichtungen mit speziellen haptischen Eigenschaften beschrieben. Es werden potentiell anionische und kationische Gruppen als Aufbaukomponenten der Polyurethan(meth)acrylatdispersionen offenbart, wobei potentiell anionische Gruppen zur Hydrophilierung bevorzugt sind. Der Einbau der potentiell ionischen Gruppen erfolgt in allen Beispielen zu Beginn der Urethanisierung.

In GB-A 2270916 werden tertiäre Polyhydroxylamine als potentiell kationische Gruppen in Polyurethan(meth)acrylatdispersionen eingebaut. Sie finden Verwendung als Tinten. Der Einbau der tertiären Polyhydroxylamine erfolgt in allen Beispielen zu Anfang der Synthese des Polymers. Die Dispersionen fallen direkt nach der Synthese hochviskos an.

Ein Grund für die geringe Verbreitung kationisch hydrophiler, wässriger, strahlenhärtbarer Polyurethandispersionen ist die relativ hohe Viskosität direkt nach Dispergieren der entsprechenden Polyurethan(meth)acrylate. Prinzipiell möchte der Anwender für eine Sprühapplikation ein wasserdünnes Bindemittel erhalten, das er mittels Verdicker auf die gewünschte Viskosität einstellen kann. Ist die Viskosität allerdings sehr hoch, z. B. mehr als 60 sec Auslaufzeit (gemäß DIN EN ISO 2431 mit Hilfe des 4 mm DIN-Bechers bestimmt), so fällt die Viskosität innerhalb von Wochen nach der Herstellung sehr stark ab. Die Formulierung des Lackes muss also täglich in Bezug auf die Menge des Verdickers angepasst werden, um die gewünschte Sprühviskosität einzustellen. Ein solcher Aufwand kann aber selten geleistet werden und stört den automatisierten Applikationsprozess.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Synthese kationisch hydrophiler, wässriger Polyurethan(meth)acrylatdispersionen bereit zu stellen, bei dem die wässrige, strahlenhärtbare Polyurethandispersion als Bindemittel direkt nach der Synthese niedrigviskoser anfällt als bei bislang bekannten Verfahren.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass über kationische und/oder potentiell kationische Gruppen hydrophilierte strahlenhärtbare Polyurethandispersionen eine niedrigere Anfangsviskosität aufweisen, wenn ein großer Teil der Urethanisierung, d. h. Umsetzung der NCO-funktionalisierten Verbindungen mit den OH-funktionalisierten Verbindungen, zuerst in Abwesenheit der kationischen und/oder potentiell kationischen Verbindungen stattfindet und der Einbau der kationischen und/oder potentiell kationischen Verbindungen über deren NCO-reaktive Funktionen möglichst spät stattfindet. Solche Dispersionen weisen eine deutlich niedrigere Viskosität nach Herstellung auf als solche, bei denen die kationische und/oder potentiell kationische Komponenten schon zu Beginn der Urethanisierung zugesetzt wurden.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung strahlenhärtbarer, wässriger Dispersionen auf Basis von Polyurethan(meth)acrylaten (i) enthaltend als Aufbaukomponenten

A) eine oder mehrere Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppe, vorzugsweise (Meth)acrylat-Gruppen,

B) gegebenenfalls eine oder mehrere monomere und/oder polymere Verbindungen verschieden von A),

C) eine oder mehrere organische Polyisocyanate,

D) eine oder mehrere Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Funktion und zusätzlich mindestens einer kationischen und/oder potentiell kationischen Funktion,

E) gegebenenfalls von A) bis D) verschiedene Verbindungen mit mindestens einer gegenüber
5 Isocyanat reaktiven Gruppe,

dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten A) bis C) in einem ersten Reaktionsschritt zu einem Polyurethan(meth)acrylat umgesetzt werden, das weder kationische noch potentiell kationische Gruppen enthält und nach Bestimmung des NCO-Gehaltes ein NCO-Wert erreicht
10 wird, der um bis zu 1,5 Gew.-% NCO (absolut), bevorzugt um bis zu 1,0 Gew.-% NCO (absolut), besonders bevorzugt um bis zu 0,7 Gew.-% NCO (absolut) vom theoretischen NCO-Wert abweichen kann, und

in einem zweiten Reaktionsschritt mit der Komponente D) mit noch freien NCO-Gruppen aus dem
15 Reaktionsprodukt der Komponenten A) bis C) umgesetzt wird und nach erneuter Bestimmung des NCO-Gehaltes ein NCO-Wert erreicht wird, der um bis zu 1,5 Gew.-% NCO (absolut), besonders bevorzugt um bis zu 1,0 Gew.-% NCO (absolut) vom theoretischen NCO-Wert abweichen kann, und

20 gegebenenfalls in einem dritten Reaktionsschritt die Komponente E) mit noch freien NCO-Gruppen umgesetzt wird.

Zum erhaltenen Urethanacrylat aus den Komponenten A) bis D) wird ein Neutralisationsmittel zur Erzeugung der für die Dispergierung notwendigen kationischen Gruppen vor, während oder nach
25 der Herstellung des Umsetzungsproduktes aus den Komponenten A) bis D) zugegeben, gefolgt von einem Dispergierschritt durch Zugabe von Wasser zum Urethanacrylat bzw. Überführen des Urethanacrylats in eine wässrige Vorlage, wobei gegebenenfalls in einem dritten Reaktionsschritt vor, während oder nach der Dispergierung eine Kettenverlängerung mittels Komponente E) erfolgen kann.

30

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren gemäß vorstehender Beschreibung, bei dem ein oder mehrere Reaktivverdünner, enthaltend mindestens eine radikalisch polymerisierbare Gruppe, Komponente (ii), beigemischt werden.

35 „(Meth)acrylat“ bezieht sich im Rahmen dieser Erfindung auf entsprechende Acrylat- oder (Meth)acrylatfunktionen oder auf eine Mischung beider.

Der theoretische NCO-Wert bezieht sich auf den NCO-Gehalt, der nach vollständiger Abreaktion aller OH-reaktiven Verbindungen mit allen NCO-haltigen Verbindungen erreicht wird, wobei ein Überschuss an NCO-haltigen Verbindungen eingesetzt wird. Zur Reaktionskontrolle wird der NCO-Gehalt in regelmäßigen Abständen experimentell über Titration, Infrarot- oder Nah-Infrarot-Spektroskopie bestimmt. Somit ist es in kontrollierter Weise möglich, nach jedem Reaktionsschritt einen NCO-Gehalt durch Zugabe von NCO-reaktiven Verbindungen zu erreichen, der in einem definierten Bereich um den theoretischen NCO-Wert liegt. Der experimentell bestimmte NCO-Gehalt kann vom theoretischen NCO-Gehalt um bis zu 1,5 Gew.-% NCO (absolut) abweichen, d.h. z. B. bei einem theoretischen NCO-Gehalt von 1,7 Gew.-% kann der experimentell ermittelte NCO-Gehalt in dem Bereich von 3,2 Gew.-% bis 0,2 Gew.-% liegen. Der experimentell ermittelte NCO-Gehalt kann unterhalb der Theorie liegen, wenn weniger reaktive Gruppen, wie z. B. Urethangruppen, mit freiem NCO reagieren. Dies passiert in der Regel erst, wenn die reaktiveren OH-, NH- und/oder SH-Gruppen-tragenden Verbindungen abreagiert sind.

Zur Herstellung der Dispersionen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können sämtliche aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren wie Emulgator-Scherkraft-, Aceton-, Präpolymer-Misch-, Schmelz-Emulgier-, Ketimin- und Feststoff-Spontan-Dispergier-Verfahren oder Abkömmlinge davon verwendet werden. Diese Methoden sind dem Fachmann bekannt, siehe z. B. Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl, 4. Auflage, Band E20 / Teil 2 auf Seite 1659, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987. Bevorzugt ist das Schmelz-Emulgier- und das Aceton-Verfahren. Besonders bevorzugt wird das Aceton-Verfahren.

Um ein Produkt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herzustellen, werden in einem ersten Reaktionsschritt die Komponenten A) und B) im Reaktor vorgelegt und gegebenenfalls mit Aceton verdünnt. Gegebenenfalls kann auch Komponente (ii) zu den Komponenten A) und B) zugesetzt werden. Es ist möglich, Urethanisierungskatalysatoren dazu zu geben, bevor der Umsatz mit dem oder den Polyisocyanaten C) erfolgt. Anschließend dosiert man das oder die Polyisocyanate C) zu und erwärmt die Mischung, um ein Anspringen der Reaktion zu ermöglichen. In der Regel sind dazu Temperaturen von 30 bis 60 °C nötig. Auch die umgekehrte Variante ist möglich, wobei dann die Polyisocyanate C) vorgelegt und die isocyanatreaktiven Komponenten A) und B) zugegeben werden. Die Zugabe der Komponenten A) und B) kann auch nacheinander und in beliebiger Reihenfolge erfolgen. Zusammengenommen werden die Komponenten A) bis C) bis zum Erreichen des theoretischen NCO-Wertes, der um bis zu 1,5 Gew.-% NCO, bevorzugt um bis zu 1,0 Gew.-% NCO, besonders bevorzugt um bis zu 0,7 Gew.-% NCO abweichen kann, in einem ersten Reaktionsschritt umgesetzt. Das so gewonnene Additionsprodukt enthält weder kationische noch potentiell kationische Gruppen. In einem zweiten Reaktionsschritt folgt die Zugabe der Komponente D), und die Reaktion wird fortgeführt bis zum erneuten Erreichen des theoretischen

NCO- Wertes, der um bis zu 1,5 Gew.-% NCO, bevorzugt um bis zu 1,0 Gew.-% NCO. Im Anschluss wird gegebenenfalls Komponente E) mit noch freien NCO-Gruppen in einem dritten Reaktionsschritt umgesetzt.

- 5 Zur Beschleunigung der Addition an Isocyanat werden Isocyanatadditionsreaktionkatalysatoren, wie z. B. Triethylamin, 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-oktan, Zinndioctoat, Dibutylzinndilaurat oder Bismuthoctoat, zugesetzt, und die Mischung wird erwärmt, um ein Anspringen der Reaktion zu ermöglichen. In der Regel sind dazu Temperaturen von 30 bis 60 °C nötig.
- 10 Die molaren Verhältnisse von Isocyanatgruppen in C) zu gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen in A) und B) betragen von 1,2 : 1,0 bis 4,0 : 1,0, bevorzugt 1,5 : 1,0 bis 3,0 : 1,0.

Die molaren Verhältnisse von Isocyanatgruppen in C) zu gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen in A), B) und D) betragen von 1,05 : 1,0 bis 2,5 : 1,0, bevorzugt 1,2 : 1,0 bis 1,5 : 1,0.

15

Nach der Herstellung des wässrigen, strahlenhärtbaren Polyurethan(meth)acrylats (i) nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aus den Komponenten A) bis D) erfolgt, falls potentiell kationische Gruppen verwendet wurden, die Salzbildung der Verbindungen D). Diese potentiell kationischen Gruppen D) enthalten basische Gruppen, so dass bevorzugt Säuren eingesetzt werden, wie z. B.

20 anorganische Säuren, wie beispielsweise Salzsäure, Phosphorsäure und / oder Schwefelsäure, und / oder organischen Säuren, wie beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Methan-, Ethan- und / oder p-Toluolsulfonsäure, um diese in die entsprechenden Salze zu überführen. Der Neutralisationsgrad liegt dabei bevorzugt zwischen 50 und 125%. Der Neutralisationsgrad ist bei Basen-funktionalisierten Polymeren definiert als Quotient aus Säure und

25 Base. Liegt der Neutralisationsgrad über 100%, so wird bei Basen-funktionalisierten Polymeren mehr Säure zugegeben als basische Gruppen im Polymer vorhanden sind.

Im Anschluss kann optional ein Reaktivverdünner (ii) oder eine Mischung von Reaktivverdünnern (ii) zugegeben werden. Das Zumischen von Komponente (ii) erfolgt bevorzugt bei 30 bis 45 °C.

- 30 Sobald dieser sich gelöst hat, folgt gegebenenfalls der letzte Reaktionsschritt, bei dem im wässrigen Medium eine Molmassenerhöhung durch die Komponente E) und die Ausbildung der für das erfindungsgemäße Beschichtungssystem benötigten Dispersionen stattfinden. Das Polyurethan(meth)acrylat (i), synthetisiert aus den Komponenten A) bis D), und gegebenenfalls der oder die Reaktivverdünner (ii) gegebenenfalls gelöst in Aceton werden unter starkem Rühren
- 35 entweder in das Dispergierwasser, das das oder die Amine E) enthält, eingetragen oder man rührt umgekehrt die Dispergierwasser-Amin-Mischung zu der Polyurethanlösung (i). Außerdem bilden sich die Dispersionen aus, die im erfindungsgemäßen Beschichtungssystem enthalten sind. Die

eingesetzte Menge an Amin E) hängt von den noch vorhandenen, nicht umgesetzten Isocyanatgruppen ab. Die Umsetzung der noch freien Isocyanatgruppen mit dem Amin E) kann zu 35 % bis 150 % erfolgen. In dem Fall, dass ein Unterschuss an Amin E) eingesetzt wird, reagieren noch freie Isocyanatgruppen langsam mit Wasser ab. Wird ein Überschuss an Amin E) verwendet, so liegen keine freien Isocyanatgruppen mehr vor und es wird ein aminfunktionelles Polyurethan(meth)acrylat (i) erhalten. Bevorzugt werden 80 % bis 110 %, besonders bevorzugt 90 % bis 100 % der noch freien Isocyanatgruppen mit dem Amin E) umgesetzt.

In einer weiteren Variante ist es möglich, die Molmassenerhöhung durch das Amin E) bereits in acetonischer Lösung, d. h. vor der Dispergierung, und gegebenenfalls vor oder nach der Zugabe des oder der Reaktivverdünner (ii) durchzuführen.

Falls erwünscht, kann das organische Lösungsmittel – sofern vorhanden – abdestilliert werden. Die Dispersionen haben dann einen Festkörpergehalt von 20 bis 60 Gew.-%, insbesondere 30 bis 58 Gew.-%.

Es ist ebenfalls möglich, Dispergier- und Destillationsschritt parallel, das heißt gleichzeitig oder zumindest teilweise gleichzeitig durchzuführen.

Aufbaukomponenten A) und gegebenenfalls Komponente (ii) werden dabei in solchen Mengen eingesetzt, dass der Gehalt an copolymerisierbaren Doppelbindungen zwischen 0,5 und 6,0 mol/kg, bevorzugt zwischen 1,0 und 5,5 mol/kg, besonders bevorzugt zwischen 1,5 und 5,0 mol/kg nicht wässriger Bestandteile der Dispersion beträgt.

Komponente (ii) wird zu 0 bis 65 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 35 Gew.-% eingesetzt, wobei sich die Komponenten (i) und (ii) zu 100 Gew.-% addieren.

Als Komponente A) eignen sich beispielsweise Polyester(meth)acrylate, Polyether(meth)acrylate, Polyetherester(meth)acrylaten, ungesättigten Polyester mit Allyletherstruktureinheiten und Polyepoxy(meth)acrylate mit einer OH-Zahl im Bereich von 15 bis 300 mg KOH/g Substanz sowie monohydroxyfunktionelle, (Meth)acrylatgruppen-haltige Alkohole.

Von den Polyester(meth)acrylaten werden als Komponente A) die hydroxylgruppenhaltigen Polyester(meth)acrylate mit einer OH-Zahl im Bereich von 15 bis 300 mg KOH/g Substanz, bevorzugt von 60 bis 200 mg KOH/g Substanz eingesetzt. Bei der Herstellung der hydroxyfunktionellen Polyester(meth)acrylate als Komponente A) können insgesamt 7 Gruppen von Monomerbestandteilen zur Anwendung kommen:

Die erste Gruppe (a) enthält Alkandiole oder Dirole oder Gemische dieser. Die Alkandiole weisen ein Molekulargewicht im Bereich von 62 bis 286 g/mol auf. Bevorzugt sind die Alkandiole ausgewählt aus der Gruppe von Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Butandiol, 5 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Cyclohexan-1,4-dimethanol, 1,2- und 1,4-Cyclohexandiol, 2-Ethyl-2-butylpropandiol. Bevorzugte Dirole sind Ethersauerstoff-enthaltende Dirole, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polyethylen-, Polypropylen- oder Polybutylenglykole mit einem Zahlenmittel der Molmasse M_n im Bereich von 200 bis 4000, bevorzugt 300 bis 2000, besonders bevorzugt 450 bis 10 1200 g/mol. Umsetzungsprodukte der zuvor genannten Dirole mit ϵ -Caprolacton oder anderen Lactonen können ebenfalls als Dirole zum Einsatz gelangen.

Die zweite Gruppe (b) enthält drei- und höherwertige Alkohole mit einem Molekulargewicht im Bereich von 92 bis 254 g/mol und / oder auf diesen Alkoholen gestartete Polyether. Besonders 15 bevorzugte drei- und höherwertige Alkohole sind Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit. Ein besonders bevorzugter Polyether ist das Umsetzungsprodukt von 1 mol Trimethylolpropan mit 4 mol Ethylenoxid.

Die dritte Gruppe (c) enthält Monoalkohole. Besonders bevorzugte Monoalkohole sind ausgewählt aus der Gruppe von Ethanol, 1- und 2-Propanol, 1- und 2-Butanol, 1- Hexanol, 2-Ethylhexanol, 20 Cyclohexanol und Benzylalkohol.

Die vierte Gruppe (d) enthält Dicarbonsäuren mit einem Molekulargewicht im Bereich von 104 bis 600 g/mol und / oder deren Anhydride. Bevorzugte Dicarbonsäuren und deren Anhydride sind 25 ausgewählt aus der Gruppe von Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Cyclohexandicarbonsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, hydrierte Dimere der Fettsäuren, wie sie unter der sechsten Gruppe (f) aufgelistet 30 sind.

Die fünfte Gruppe (e) enthält Trimellithsäure oder Trimellithsäureanhydrid.

Die sechste Gruppe (f) enthält Monocarbonsäuren, wie z. B. Benzoesäure, Cyclohexancarbonsäure, 35 2-Ethylhexansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, und natürliche und synthetische Fettsäuren, wie z. B. Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Margarin-, Stearin-, Behen-, Cerotin-, Palmitolein, Öl-, Icosen-, Linol-, Linolen- und Arachidonsäure.

Die siebte Gruppe (g) enthält Acrylsäure, Methacrylsäure und / oder dimere Acrylsäure.

Geeignete hydroxylgruppenhaltige Polyester(meth)acrylate A) enthalten das Umsetzungsprodukt
5 von mindestens einem Bestandteil aus Gruppe (a) oder (b) mit mindestens einem Bestandteil aus Gruppe (d) oder (e) und mindestens einem Bestandteil aus Gruppe (g).

Besonders bevorzugte Bestandteile aus der Gruppe (a) sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol,
10 Cyclohexan-1,4-dimethanol, 1,2- und 1,4-Cyclohexandiol, 2-Ethyl-2-butylpropaniol, Ethersauerstoff enthaltende Diole, ausgewählt aus der Gruppe von Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, und Tripropylenglykol. Bevorzugte Bestandteile aus der Gruppe (b) sind ausgewählt aus der Gruppe von Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder das Umsetzungsprodukt von 1 mol Trimethylolpropan mit 4 mol Ethylenoxid.
15 Besonders bevorzugte Bestandteile aus den Gruppen (d) bzw. (e) sind ausgewählt aus der Gruppe von Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäure, Adipinsäure, Dodecandisäure, hydrierte Dimere der Fettsäuren, wie sie unter der 6. Gruppe (f) aufgelistet sind und Trimellithsäureanhydrid. Bevorzugter Bestandteil aus der Gruppe
20 (g) ist Acrylsäure.

Gegebenenfalls können in diese Polyester(meth)acrylate auch aus dem Stand der Technik allgemein bekannte, dispergierend wirkende Gruppen eingebaut werden. So können als Alkoholkomponente anteilig Polyethylenglykole und / oder Methoxypolyethylenglykole verwendet
25 werden. Als Verbindungen können auf Alkoholen gestartete Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und deren Blockcopolymeren sowie die Monomethylether dieser Polyglykole verwendet werden. Besonders geeignet ist Polyethylenglykol-mono-methylether mit einem Zahlenmittel der Molmasse M_n im Bereich von 500 bis 1500 g/mol.

30 Weiterhin ist es möglich, nach der Veresterung einen Teil der noch freien, nicht veresterten Carboxylgruppen, insbesondere die der (Meth)acrylsäure, mit Mono-, Di- oder Polyepoxiden umzusetzen. Bevorzugt als Epoxide sind die Glycidylether von monomerem, oligomerem oder polymerem Bisphenol-A, Bisphenol-F, Hexandiol und / oder Butandiol oder deren ethoxylierte und / oder propoxylierte Derivate. Diese Reaktion kann insbesondere zur Erhöhung der OH-Zahl
35 des Polyester(meth)acrylats verwendet werden, da bei der Epoxid-Säure-Reaktion jeweils eine OH-Gruppe entsteht. Die Säurezahl des resultierenden Produkts liegt zwischen 0 und 20 mg KOH/g, bevorzugt zwischen 0 und 10 mg KOH/g und besonders bevorzugt zwischen 0 und 5 mg KOH/g

Substanz. Die Reaktion wird bevorzugt durch Katalysatoren wie Triphenylphosphin, Thiodiglykol, Ammonium- und / oder Phosphoniumhalogeniden und / oder Zirkon- oder Zinnverbindungen wie Zinn(II)ethylhexanoat katalysiert.

5 Die Herstellung von Polyester(meth)acrylaten wird auf der Seite 3, Zeile 25 bis Seite 6, Zeile 24 der DE-A 4 040 290, auf Seite 5, Zeile 14 bis Seite 11, Zeile 30 der DE-A 3 316 592 und Seite 123 bis 135 von P. K. T. Oldring (Ed.) in Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. 2, 1991, SITA Technology, London, beschrieben.

Ebenfalls geeignet als Komponente A) sind hydroxylgruppenhaltige Polyether(meth)acrylate, die aus der Umsetzung von Acrylsäure und / oder Methacrylsäure mit Polyethern hervorgehen, so z. B. Homo-, Co- oder Blockcopolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid und / oder Tetrahydrofuran auf beliebigen hydroxyfunktionellen Startermolekülen, wie z. B. Trimethylolpropan, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Pentaerythrit, Neopentylglykol, Butandiol und Hexandiol.

15

Ebenfalls geeignet als Komponente A) sind die an sich bekannten hydroxylgruppenhaltigen Epoxy(meth)acrylate mit einer OH-Zahl im Bereich von 20 bis 300 mg KOH/g, bevorzugt von 100 bis 280 mg KOH/g, besonders bevorzugt von 150 bis 250 mg KOH/g oder hydroxylgruppenhaltige Polyurethan(meth)acrylate mit einer OH-Zahl im Bereich von 20 bis 300 mg KOH/g, bevorzugt von 40 bis 150 mg KOH/g, besonders bevorzugt von 50 bis 140 mg KOH/g. Solche Verbindungen werden ebenfalls auf Seite 37 bis 56 in P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. 2, 1991, SITA Technology, London beschrieben. Hydroxylgruppenhaltige Epoxy(meth)acrylate basieren insbesondere auf Umsetzungsprodukten von Acrylsäure und / oder Methacrylsäure mit Epoxiden (Glycidylverbindungen) von monomeren, oligomeren oder polymeren Bisphenol-A, Bisphenol-F, Hexandiol und / oder Butandiol oder deren ethoxylierten und / oder propoxylierten Derivaten. Hydroxylgruppenhaltige Epoxy(meth)acrylate umfassen ebenfalls die Additionsprodukte von Acrylsäure und / oder Methacrylsäure mit Epoxiden ungesättigter Fette (Fettsäuretriglyceride), wie z. B. Photomer[®] 3005 F (Fa. Cognis, Düsseldorf, DE).

25
30

Bevorzugte ungesättigte Gruppen enthaltende Verbindungen als Komponente A) sind ausgewählt aus der Gruppe der Polyester(meth)acrylate, Polyether(meth)acrylate, Polyetherester(meth)acrylate und Polyepoxy(meth)acrylate, welche neben den ungesättigten Gruppen noch Hydroxylgruppen aufweisen.

35

Ebenfalls geeignet als Komponente A) sind monohydroxyfunktionelle, (Meth)acrylatgruppenhaltige Alkohole. Bei solchen monohydroxyfunktionellen, (Meth)acrylatgruppenhaltigen

Alkoholen handelt es sich beispielsweise um 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, Caprolactonverlängerte Modifikationen von 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat wie Pemcure® 12A (Cognis, DE), 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 3-Hydroxy-2,2-dimethylpropyl(meth)acrylat, die im Mittel monohydroxyfunktionellen Di-, Tri- oder Penta(meth)acrylate mehrwertiger
5 Alkohole wie Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Ditrimehtylolpropan, Dipentaerythrit, ethoxyliertes, propoxyliertes oder alkoxyliertes Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Ditrimehtylolpropan, Dipentaerythrit oder deren technische Gemische.

Außerdem können auch Alkohole, die sich aus der Umsetzung von doppelbindungshaltigen Säuren
10 mit gegebenenfalls doppelbindungshaltigen, monomeren Epoxidverbindungen erhalten lassen, als monohydroxyfunktionelle, (Meth)acrylatgruppen-haltige Alkohole eingesetzt werden. Bevorzugte Umsetzungsprodukte sind ausgewählt aus der Gruppe von (Meth)acrylsäure mit Glycidyl(meth)acrylat oder dem Glycidylester tertiärer, gesättigter Monocarbonsäure. Tertiäre, gesättigte Monocarbonsäuren sind beispielsweise 2,2-Dimethylbuttersäure, Ethylmethylbutter-,
15 Ethylmethylpentan-, Ethylmethylhexan-, Ethylmethylheptan- und / oder Ethylmethyloktansäure.

Besonders bevorzugt als monohydroxyfunktionelle, (Meth)acrylatgruppen-haltige Alkohole als Komponente A) sind 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, Pentaerythrittriacrylat, Dipentaerythritpentaacrylat und das Additionsprodukt aus
20 Ethylmethylheptansäureglycidylester mit (Meth)acrylsäure und deren technische Gemische, ganz besonders bevorzugt ist 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat.

Die unter Komponente A) aufgezählten Verbindungen können für sich alleine oder auch als Mischungen verwendet werden.

25

Die Komponente B) enthält monomere Mono-, Di- und / oder Triole jeweils mit einem Molekulargewicht von 32 bis 240 g/mol, wie z. B. Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 2-Propanol, 2-Butanol, 2-Ethylhexanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-
30 Propandiol, 1,4-Butandiol, Neopentylglykol, 2-Ethyl-2-butylpropandiol, Trimethylpentandiol, 1,3-Butylenglykol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,6-Hexandiol, 1,2- und 1,4-Cyclohexandiol, hydriertes Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan), von Dimerfettsäuren abgeleitete Diole, 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropionsäure-(2,2-dimethyl-3-hydroxypropylester), Glycerin, Trimethylol-ethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan und / oder Rizinusöl. Bevorzugt sind Neopentylglykol,
35 1,4-Butandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,6-Hexandiol und / oder Trimethylolpropan.

Des Weiteren enthält Komponente B) oligomere und/ oder polymere, hydroxyfunktionelle Verbindungen. Diese oligomeren und/ oder polymeren, hydroxyfunktionellen Verbindungen sind beispielsweise Polyester, Polycarbonate, Polyethercarbonatpolyole, C2-, C3-, und/ oder C4-Polyether, Polyetherester, Polycarbonatpolyester mit einer Funktionalität von 1,0 bis 3,0, jeweils mit einem Gewichtsmittel der Molmasse M_w im Bereich von 300 bis 4000, bevorzugt 500 bis 2500 g/mol.

Hydroxyfunktionelle Polyesteralkohole sind solche auf Basis von Mono-, Di- und Tricarbonsäuren mit monomeren Di- und Triolen, wie sie bereits als Komponente B) aufgezählt wurden, sowie Polyesteralkohole auf Lacton-Basis. Bei den Carbonsäuren handelt es sich zum Beispiel um Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, hydrierte Dimere der Fettsäuren sowie gesättigte und ungesättigte Fettsäuren, wie z. B. Palmitinsäure, Stearinsäure, Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Rizinolsäure und deren technische Gemische. Von den Di- und Tricarbonsäuren können auch die analogen Anhydride verwendet werden.

Hydroxyfunktionelle Polyetherole sind beispielsweise durch Polymerisation von cyclischen Ethern oder durch Umsetzung von Alkylenoxiden mit einem Startermolekül erhältlich.

Hydroxyfunktionelle Polycarbonate sind hydroxyl-terminierte Polycarbonate, die durch Umsetzung von Diolen, Lacton-modifizierten Diolen oder Bisphenolen, z. B. Bisphenol A, mit Phosgen oder Kohlensäurediestern, wie Diphenylcarbonat oder Dimethylcarbonat, zugängliche Polycarbonate. Hydroxyfunktionelle Polyethercarbonatpolyole sind solche, wie sie zum Aufbau von Polyurethandispersionen in DE 102008000478 beschrieben werden.

Die Komponente C) sind Polyisocyanate ausgewählt aus der Gruppe von aromatischen, araliphatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten oder Mischungen solcher Polyisocyanate. Geeignete Polyisocyanate sind z. B. 1,3-Cyclohexandiisocyanat, 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, 1-Methyl-2,6-diisocyanato-cyclohexan, Tetramethylendiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetra-methyl-m- oder p-Xylylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat oder IPDI), 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, 4-Isocyanatomethyl-1,8-octan-diisocyanat (Triisocyanatononan, TIN) (EP-A 928 799), Homologe bzw. Oligomere dieser aufgezählten

Polyisocyanate mit Biuret-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Allophanat-, Iminooxadiazindion- und / oder Uretdiongruppen und deren Mischungen.

Ebenfalls geeignet als Komponente C) sind Verbindungen mit mindestens zwei freien
5 Isocyanatgruppen, mindestens einer Allophanatgruppe und mindestens einer über die Allophanatgruppe gebundenen, radikalisch polymerisierbaren C=C-Doppelbindung, wie sie als Komponente a) in WO 2006089935 A1 beschrieben werden.

Bevorzugt als Komponente C) sind 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-
10 isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat oder IPDI) und 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, Homologe bzw. Oligomere von 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat oder IPDI) und 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan mit Biuret-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Allophanat-, Iminooxadiazindion- und / oder Uretdiongruppen und deren Mischungen. Ganz besonders
15 bevorzugt ist 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan.

Die Komponente D) umfasst Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und zusätzlich mindestens einer kationischen und/oder potentiell kationischen Gruppe. Die potentiell kationischen Gruppen werden beispielsweise durch Salzbildung in die entsprechenden
20 kationischen Gruppen überführt. Geeignete kationische Gruppen sind Ammoniumgruppen, potentiell kationische Gruppen sind primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, besonders bevorzugte potentiell kationische Gruppen sind tertiäre Aminogruppen. Bevorzugt geeignete isocyanatreaktive Gruppen sind Hydroxyl-, primäre und/oder sekundäre Aminogruppen.

25 Als Komponente D) geeignete Verbindungen mit potentiell kationischen Gruppen sind beispielsweise Ethanolamin, 3-Hydroxy-1-methylpiperidin, 4-(2-Hydroxyethyl)morpholin, 1-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidin-2-on, Diethanolamin, Triethanolamin, 2-Propanolamin, Dipropanolamin, Tripropanolamin, N-Methylethanolamin, N-Methyl-diethanol-amin und N,N-Dimethylethanolamin, bevorzugt Triethanolamin, Tripropanolamin, N-Methylethanolamin, N-
30 Methyl-diethanolamin und N,N-Dimethylethanolamin, besonders bevorzugt N-Methyl-diethanolamin und N,N-Dimethylethanolamin.

Die potentiell kationischen Gruppen werden durch Umsetzung mit Neutralisationsmitteln, wie z. B. anorganische Säuren, wie beispielsweise Salzsäure, Phosphorsäure und / oder Schwefelsäure, und /
35 oder organischen Säuren, wie beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Methan-, Ethan- und / oder p-Toluolsulfonsäure, in die entsprechenden Salze überführt. Der Neutralisationsgrad liegt dabei bevorzugt zwischen 50 und 125%. Der Neutralisationsgrad ist bei

Basen-funktionalisierten Polymeren definiert als Quotient aus Säure und Base. Liegt der Neutralisationsgrad über 100%, so wird bei Basen-funktionalisierten Polymeren mehr Säure zugegeben als Basegruppen im Polymer vorhanden sind.

- 5 Die unter Komponente D) aufgeführten Verbindungen können auch in Mischungen verwendet werden.

Die unter Komponente D) aufgeführten Verbindungen werden in solchen Mengen in das Polyurethan(meth)acrylat (i) eingebaut, dass Aminzahlen (theoretisch berechnet oder gemäß DIN 10 53176 bestimmt) von bevorzugt 8 bis 25, besonders bevorzugt 12 bis 20 mg KOH/g Substanz für das Polyurethan(meth)acrylat (i) erhalten werden.

Gegebenenfalls werden zur Erhöhung der Molmasse der erfindungsgemäßen Polyurethan(meth)acrylate (i) Mono- und Diamine und/oder mono- oder difunktionelle 15 Aminoalkohole als Komponente E) verwendet. Bevorzugte Diamine sind solche, die gegenüber den Isocyanatgruppen reaktiver sind als Wasser, da die Verlängerung des Polyesterurethan(meth)acrylats gegebenenfalls im wässrigen Medium stattfindet. Besonders bevorzugt sind die Diamine ausgewählt aus der Gruppe von Ethylendiamin, 1,6-Hexamethylendiamin, Isophorondiamin, 1,3-, 1,4-Phenylendiamin, Piperazin, 4,4'-Diphenylmethandiamin, aminofunktionelle Polyethylenoxide, 20 aminofunktionelle Polypropylenoxide (bekannt unter dem Namen Jeffamin® D-Reihe [Huntsman Corp. Europe, Zavantem, Belgien]) und Hydrazin. Ganz besonders bevorzugt ist Ethylendiamin.

Bevorzugte Monoamine sind ausgewählt aus der Gruppe von Butylamin, Ethylamin und Amine der Jeffamin® M-Reihe (Huntsman Corp. Europe, Zavantem, Belgien), aminofunktionelle Poly- 25 ethylenoxide, aminofunktionelle Polypropylenoxide und/oder Aminoalkohole.

Die Komponente (ii) sind Reaktivverdünner, unter denen Verbindungen zu verstehen sind, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Gruppe, bevorzugt Acrylat- und Methacrylatgruppen, und bevorzugt keine gegenüber Isocyanat- oder Hydroxygruppen reaktiven Gruppen enthalten. 30 Bevorzugte Verbindungen (ii) weisen 2 bis 6 (Meth)acrylatgruppen auf, besonders bevorzugte 4 bis 6.

Besonders bevorzugte Verbindungen (ii) weisen einen Siedepunkt von mehr als 200 °C bei Normaldruck auf.

Reaktivverdünner sind allgemein in P. K. T. Oldring (Herausgeber), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints, Vo. II, Chapter III: Reactive Diluents for UV & EB Curable Formulations, Wiley and SITA Technology, London 1997 beschrieben.

Reaktivverdünner sind beispielsweise die mit (Meth)acrylsäure vollständig veresterten Alkohole
5 Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 2-Propanol, 2-Butanol, 2-Ethylhexanol, Dihydrodicyclopentadienol, Tetrahydrofurfurylalkohol, 3,3,5-Trimethylhexanol, Octanol, Decanol, Dodecanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Neopentylglykol, 2-Ethyl-2-butylpropandiol, Trimethylpentandiol, 1,3-Butylenglykol,
10 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,6-Hexandiol, 1,2- und 1,4-Cyclohexandiol, hydriertes Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan), Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan Trimethylolbutan, Pentaerythrit, Ditrिमethylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbitol sowie ethoxylierte und / oder propoxylierte Derivate der aufgeführten Alkohole und die bei der (Meth)acrylierung der vorgenannten Verbindungen anfallenden technischen Gemische.

15

Die Komponente (ii) ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe von (Meth)acrylaten von Tetrolen und Hexolen, wie (Meth)acrylate von Pentaerythrit, Ditrिमethylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbitol, ethoxyliertes, propoxyliertes oder alkoxyliertes Pentaerythrit, Ditrिमethylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbitol sowie ethoxylierte und / oder propoxylierte Derivate der aufgeführten Alkohole und die
20 bei der (Meth)acrylierung der vorgenannten Verbindungen anfallenden technischen Gemische.

Gegenstand der Erfindung sind auch die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten strahlenhärtbaren, wässrige Dispersionen auf Basis von Polyurethan(meth)acrylaten (i).

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren
25 hergestellten strahlenhärtbaren, wässrigen Dispersionen zur Herstellung von Beschichtungen insbesondere von Lacken und Klebstoffen.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen ergeben nach Entfernen des Wassers mit üblichen Methoden, wie Wärme, Wärmestrahlung, bewegter ggf. getrockneter Luft und / oder Mikrowellen, klare
30 Filme. Durch anschließende strahlenchemisch und / oder radikalisch induzierte Vernetzung härten die Filme zu besonders hochwertigen und chemikalienresistenten Lacküberzügen aus.

Zur strahlenchemisch induzierten Polymerisation ist elektromagnetische Strahlung geeignet, deren Energie, gegebenenfalls unter Zusatz von geeigneten Photoinitiatoren, ausreicht, um eine
35 radikalische Polymerisation von (Meth)acrylat-Doppelbindungen zu bewirken.

Bevorzugt erfolgt die strahlenchemisch induzierte Polymerisation mittels Strahlung mit einer Wellenlänge von kleiner 400 nm, wie UV-, Elektronen-, Röntgen- oder Gamma-Strahlen. Besonders bevorzugt ist die UV-Strahlung, wobei die Härtung mit UV-Strahlung in Gegenwart von Fotoinitiatoren ausgelöst wird. Bei den Fotoinitiatoren wird prinzipiell zwischen zwei Typen unterschieden, dem unimolekularen (Typ I) und dem bimolekularen (Typ II). Geeignete (Typ I)-
5 Systeme sind aromatische Ketonverbindungen, wie z. B. Benzophenone in Kombination mit tertiären Aminen, Alkylbenzophenone, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon (Michlers Keton), Anthron und halogenierte Benzophenone oder Mischungen der genannten Typen. Weiter geeignet sind (Typ II)-Initiatoren wie Benzoin und seine Derivate, Benzilketale, Acylphosphinoxide, 2,4,6-
10 Trimethyl-benzoyl-diphenylphosphinoxid, Bisacylphosphinoxide, Phenylglyoxylsäureester, Campherchinon, α -Aminoalkylphenone, α,α -Dialkoxyacetophenone und α -Hydroxyalkylphenone. Bevorzugt sind Fotoinitiatoren, die leicht in wässrige Beschichtungsmittel einzuarbeiten sind. Solche Produkte sind beispielsweise Irgacure[®] 500 (eine Mischung von Benzophenon und (1-Hydroxycyclohexyl)phenylketon, Fa. Ciba, Lampertheim, DE), Irgacure[®] 819 DW (Phenylbis-(2,
15 4, 6-trimethylbenzoyl)-phosphinoxid, Fa. Ciba, Lampertheim, DE), Esacure[®] KIP EM (Oligo-[2-hydroxy-2-methyl-1-[4-(1-methylvinyl)-phenyl]-propanone], Fa. Lamberti, Aldizzate, Italien). Es können auch Gemische dieser Verbindungen eingesetzt werden.

Zur Einarbeitung der Photoinitiatoren können auch polare Lösemittel, wie z. B. Aceton und
20 Isopropanol, verwendet werden.

Vorteilhaft wird die UV-Härtung bei 30 bis 70 °C durchgeführt, weil bei höherer Temperatur der Umsetzungsgrad an (Meth)acrylatgruppen tendenziell erhöht ist. Dies kann bessere Beständigkeitseigenschaften zur Folge haben. Allerdings ist bei der UV-Härtung eine mögliche
25 Temperaturempfindlichkeit des Substrats zu berücksichtigen, so dass optimale Härtingsbedingungen für eine bestimmte Beschichtungsmittel-Substrat-Kombination vom Fachmann in einfachen Vorversuchen zu ermitteln sind.

Der oder die Strahler, die die radikalische Polymerisation auslösen, können dabei ortsfest sein und
30 das beschichtete Substrat wird durch geeignete übliche Vorrichtungen am Strahler vorbeibewegt oder die Strahler sind durch übliche Vorrichtungen beweglich, so dass die beschichteten Substrate während der Härtung ortsfest sind. Es ist auch möglich die Bestrahlung z. B. in Kammern durchzuführen, bei denen das beschichtete Substrat in die Kammer eingebracht wird, anschließend die Strahlung für einen bestimmten Zeitraum eingeschaltet wird, und nach der Bestrahlung das
35 Substrat wieder aus der Kammer entfernt wird.

Gegebenenfalls wird unter Inertgasatmosphäre, d. h. unter Sauerstoffausschluss, gehärtet, um eine Inhibierung der radikalischen Vernetzung durch Sauerstoff zu verhindern.

Erfolgt die Härtung thermisch-radikalisch, eignen sich wasserlösliche Peroxide oder wässrige Emulsionen nicht-wasserlöslicher Initiatoren. Diese Radikalbildner können in bekannter Weise mit Beschleunigern kombiniert werden.

Die erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren Polyurethan(meth)acrylatdispersionen lassen sich durch die üblichen Techniken auf unterschiedlichste Substrate applizieren, bevorzugt Spritzen, Walzen, Fluten, Drucken, Rakeln, Gießen, Streichen und Tauchen.

Mit den erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren Polyurethan(meth)acrylatdispersionen können grundsätzlich alle Substrate lackiert bzw. beschichtet werden. Bevorzugte Substrate sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus mineralischen Untergründen, Holz, Holzwerkstoffen, Möbeln, Parkett, Türen, Fensterrahmen, metallischen Gegenständen, Kunststoffen, Papier, Pappe, Kork, mineralischen Substraten, Textilien oder Leder. Sie eignen sich hierbei als Grundierung und / oder als Decklack. Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Beschichtungssysteme auch in oder als Klebstoffe eingesetzt werden, z. B. in Kontaktklebstoffen, in thermoaktivierbaren Klebstoffen oder in Kaschierklebstoffen.

Die erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren Polyurethan(meth)acrylatdispersionen können alleine aber auch in Bindemittelmischungen mit anderen Dispersionen eingesetzt werden. Dies können Dispersionen sein, die ebenfalls ungesättigte Gruppen enthalten, wie z. B. ungesättigte, polymerisierbare Gruppen enthaltende Dispersionen auf Polyester-, Polyurethan-, Polyepoxy(meth)acrylat-, Polyether-, Polyamid-, Polysiloxan-, Polycarbonat-, Epoxyacrylat-, Polymerisat-, Polyesteracrylat-, Polyurethan-Polyacrylat- und / oder Polyacrylatbasis.

Es können auch solche Dispersionen auf Basis von Polyestern, Polyurethanen, Polyethern, Polyamiden, Polyvinylestern, Polyvinylethern, Polysiloxanen, Polycarbonaten, Polymerisaten und / oder Polyacrylaten, in den erfindungsgemäßen Beschichtungssystemen enthalten sein, die funktionelle Gruppen, wie Alkoxysilangruppen, Hydroxygruppen und / oder gegebenenfalls in blockierter Form vorliegende Isocyanatgruppen aufweisen. So können Dual-Cure-Systeme hergestellt werden, die über zwei verschiedene Mechanismen ausgehärtet werden können.

Ebenfalls für Dual-Cure-Systeme können den erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren Polyurethan(meth)acrylatdispersionen, weiterhin so genannte Vernetzter zugesetzt werden. Es kommen bevorzugt nicht-blockierte und / oder blockierte Polyisocyanate, Polyaziridine,

Polycarbodiimide sowie Melaminharze in Frage. Besonders bevorzugt sind nicht-blockierte und / oder blockierte, hydrophilierte Polyisocyanate für wässrige Beschichtungsmittel. Bevorzugt werden ≤ 20 Gew.-%, besonders bevorzugt ≤ 10 Gew.-% an festem Vernetzer auf den Festgehalt des Beschichtungsmittels zugesetzt.

5

Es können auch Dispersionen auf Basis von auf Polyestern, Polyurethanen, Polyethern, Polyamiden, Polysiloxanen, Polyvinylethern, Polybutadienen, Polyisoprenen, Chlorkautschuken, Polycarbonaten, Polyvinylestern, Polyvinylchloriden, Polymerisaten, Polyacrylaten, Polyurethan-Polyacrylat-, Polyesteracrylat-, Polyetheracrylat-, Alkyd-, Polycarbonat-, Polyepoxy-, Epoxy-

10 (meth)acrylatbasis in den erfindungsgemäßen Beschichtungssystemen enthalten sein, die keine funktionellen Gruppen aufweisen. Damit kann der Grad der Vernetzungsdichte reduziert werden, die physikalische Trocknung beeinflusst, z. B. beschleunigt werden, oder eine Elastifizierung bzw. auch eine Haftungsanpassung vorgenommen werden.

15 Dem Beschichtungsmittel, welche die erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren Polyurethan(meth)acrylatdispersionen enthalten, können auch Aminovernetzerharze, auf Melamin- oder Harnstoffbasis und / oder Polyisocyanate mit freien oder mit blockierten Polyisocyanatgruppen, auf Basis von gegebenenfalls hydrophilierenden Gruppen enthaltenden Polyisocyanaten aus Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und / oder

20 Toluylidendiisocyanat mit Urethan-, Uretidion-, Iminoxadiazindion-, Isoocyanurat-, Biuret- und / oder Allophanatstrukturen in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln zugesetzt sein. Als weitere Vernetzer sind auch Carbodiimide oder Polyaziridine möglich.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können mit den in der Lacktechnologie bekannten

25 Bindemitteln, Hilfsstoffen und Additiven, wie z. B. Pigmente, Farbstoffe oder Mattierungsmittel versetzt bzw. kombiniert werden. Dies sind Verlaufs- und Benetzungsadditive, Slip-Additive, Pigmente einschließlich Metallic-Effektpigmente, Füllstoffe, Nanopartikel, Lichtschutzpartikel, Anti-Vergilbungsadditive, Verdicker und Additive zur Reduktion der Oberflächenspannung.

Beschichtungsmittel enthaltend die erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren, wässrigen Dispersionen

30 auf Polyurethan(meth)acrylatbasis, sowie Vernetzer auf Basis von Aminoharzen, blockierten Polyisocyanaten, nicht blockierten Polyisocyanaten, Polyaziridinen und / oder Polycarbodiimiden, und / oder ein oder mehrere weitere Dispersionen, sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

35 Weiterhin sind Substrate beschichtet mit den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln Gegenstand dieser Erfindung.

Beispiele

Methoden

Der NCO-Gehalt wurde jeweils gemäß DIN EN ISO 11909 titrimetrisch verfolgt.

Die Angaben für die Aminzahl sind theoretisch berechnet, können aber auch gemäß DIN 53176
5 bestimmt werden.

Der Festkörpergehalt wurde gravimetrisch nach Abdampfen aller flüchtigen Bestandteile gemäß
DIN EN ISO 3251 bestimmt.

Die mittlere Teilchengröße wurde durch Laser-Korrelationsspektroskopie ermittelt.

Die Auslaufzeit wurde gemäß DIN EN ISO 2431 mit Hilfe des 4 mm DIN-Bechers bestimmt.

10

1) Herstellung einer strahlenhärtbaren, wässrigen Polyurethandispersion (Vergleich)

308 Teile des Polyesteracrylats Laromer[®] PE 44 F (BASF AG, Ludwigshafen, DE), Komponente
A), 10,4 Teile Neopentylglykol, Komponente B), 293 Teile eines linearen, OH-terminierten
aliphatischen Polycarbonatdiols (OH-Zahl = 56 mg KOH/g Substanz), Komponente B), 33,6 Teile
15 Hexamethyldiisocyanat, Komponente C), 113 Teile Isophorondiisocyanat, Komponente C), 14,9
Teile N-Methyldiethanolamin, Komponente D), und 0,2 Teile Dibutylzinndilaurat wurden in 213
Teilen Aceton gelöst und bis zu einem NCO-Gehalt von 1,2 Gew.-% (Theorie 1,01 Gew.-%) bei
60 °C unter Rühren umgesetzt. Die entstandene Polyurethanacrylat-Lösung wurde in weiteren 375
Teilen Aceton gelöst, auf 40 °C abgekühlt, und es erfolgte die Zugabe von 6,9 Teilen
20 Ethylendiamin, Komponente E), in 35 Teilen Aceton. Nach 10 Minuten Rühren wurde mit 11,9
Teilen D,L-Milchsäure (85%ig, 15 Gew.-% Wasser) neutralisiert. In die klare Lösung wurden unter
Rühren 717 Teile Wasser eingetragen. Im Anschluss wurde das Aceton unter leichtem Vakuum aus
der Dispersion abdestilliert. Es wurde eine strahlenhärtbare, wässrige Polyurethandispersion 1) mit
einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-%, einer mittleren Teilchengröße von 176 nm und einem pH-
25 Wert von 4,6 erhalten. Die Aminzahl des Polyurethanacrylats betrug 8,9 mg KOH/g Substanz. Die
Viskosität war nach der Synthese so hoch, dass die Auslaufzeit im 4 mm DIN-Becher mehr als 120
Sekunden betrug und de facto nicht messbar war. Nach zwei Wochen Lagerung bei 23 °C betrug
die Auslaufzeit 43 Sekunden.

30 2) Herstellung einer erfindungsgemäßen, UV-härtbaren, wässrigen Polyurethan-Dispersion

308 Teile des Polyesteracrylats Laromer[®] PE 44 F (BASF AG, Ludwigshafen, DE), Komponente
A), 10,4 Teile Neopentylglykol, Komponente B), 293 Teile eines linearen, OH-terminierten
aliphatischen Polycarbonatdiols (OH-Zahl = 56 mg KOH/g Substanz), Komponente B), 33,6 Teile
Hexamethyldiisocyanat, Komponente C), 113 Teile Isophorondiisocyanat, Komponente C), und
35 0,2 Teile Dibutylzinndilaurat wurden in 213 Teilen Aceton gelöst und bis zu einem NCO-Gehalt
von 2,1 Gew.-% (Theorie 2,07 Gew.-%) bei 60 °C unter Rühren umgesetzt. Die entstandene
Polyurethanacrylat-Lösung wurde in weiteren 375 Teilen Aceton gelöst, auf 50 °C abgekühlt, und

es erfolgte die Zugabe von 14,9 Teile N-Methyldiethanolamin, Komponente D). Es wurde so lange bei 50 °C weiter gerührt bis ein NCO-Gehalt von 1,1 Gew.-% (Theorie 1,01 Gew.-%) erreicht worden war, und anschließend wurden unter Rühren 6,9 Teile Ethylendiamin, Komponente E), in 35 Teilen Aceton hinzugefügt. Nach 10 Minuten Rühren wurde mit 11,9 Teilen D,L-Milchsäure (85%ig, 15 Gew.-% Wasser) neutralisiert. In die klare Lösung wurden unter Rühren 717 Teile Wasser eingetragen. Im Anschluss wurde das Aceton unter leichtem Vakuum aus der Dispersion abdestilliert. Es wurde eine strahlenhärtbare, wässrige Polyurethandispersion 2) mit einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-%, einer mittleren Teilchengröße von 183 nm und einem pH-Wert von 4,6 erhalten. Die Aminzahl des Polyurethanacrylats betrug 8,9 mg KOH/g Substanz. Die Viskosität lag nach der Synthese im 4 mm DIN-Becher bei 14 Sekunden und nach zwei Wochen Lagerung bei 23 °C bei 13 Sekunden.

3) Herstellung einer strahlenhärtbaren, wässrigen Polyurethandispersion (Vergleich)
788 Teile des Epoxyacrylats Ebecryl® 600 (Cytec, Drogenbos, BE), Komponente A), 128 Teile 2-Ethyl-1,3-hexandiol, Komponente B), 419 Teile eines Polyesterdiols basierend auf Adipinsäure, Neopentylglykol und 1,6-Hexandiol mit einer OH-Zahl von 66 mg KOH/g Substanz, Komponente B), 277 Teile Hexamethylendiisocyanat, Komponente C), 534 Teile Isophorondiisocyanat, Komponente C), und 94,1 Teile N-Methyldiethanolamin, Komponente D), wurden in 600 Teilen Aceton gelöst und bis zu einem NCO-Gehalt von 1,2 Gew.-% (Theorie 1,12 Gew.-%) bei 60 °C unter Rühren umgesetzt. Die entstandene Polyurethanacrylat-Lösung wurde in weiteren 1010 Teilen Aceton gelöst, auf 40 °C abgekühlt, und es erfolgte die Zugabe von 21,3 Teilen Ethylendiamin, Komponente E), in 150 Teilen Aceton. Nach 10 Minuten Rühren wurde mit 81,7 Teilen D,L-Milchsäure (85%ig, 15 Gew.-% Wasser) neutralisiert. In die klare Lösung wurden unter Rühren 3300 Teile Wasser eingetragen. Im Anschluss wurde das Aceton unter leichtem Vakuum aus der Dispersion abdestilliert. Es wurde eine strahlenhärtbare, wässrige Polyurethandispersion 3) mit einem Feststoffgehalt von 36 Gew.-%, einer mittleren Teilchengröße von 113 nm und einem pH-Wert von 6,4 erhalten. Die Aminzahl des Polyurethanacrylats betrug 18,9 mg KOH/g Substanz. Die Viskosität war nach der Synthese so hoch, dass die Auslaufzeit im 4 mm DIN-Becher mehr als 120 Sekunden betrug und de facto nicht messbar war. Nach zwei Wochen Lagerung bei 23 °C betrug die Auslaufzeit 56 Sekunden.

4) Herstellung einer strahlenhärtbaren, wässrigen Polyurethandispersion
788 Teile des Epoxyacrylats Ebecryl® 600 (Cytec, Drogenbos, BE), Komponente A), 128 Teile 2-Ethyl-1,3-hexandiol, Komponente B), 419 Teile eines Polyesterdiols basierend auf Adipinsäure, Neopentylglykol und 1,6-Hexandiol mit einer OH-Zahl von 66 mg KOH/g Substanz, Komponente B), 277 Teile Hexamethylendiisocyanat, Komponente C) und 534 Teile Isophorondiisocyanat, Komponente C), wurden in 600 Teilen Aceton gelöst und bis zu einem NCO-Gehalt von 4,5 Gew.-%

% (Theorie 4,58 Gew.-%) bei 60 °C unter Rühren umgesetzt. Die entstandene Polyurethanacrylat-Lösung wurde in weiteren 1010 Teilen Aceton gelöst, auf 50 °C abgekühlt, und es erfolgte die Zugabe von 94,2 Teile N-Methyldiethanolamin, Komponente D). Es wurde so lange bei 50 °C weiter gerührt bis ein NCO-Gehalt von 1,1 Gew.-% (Theorie 1,12 Gew.-%) erreicht worden war, und anschließend wurden unter Rühren 6,9 Teile Ethylendiamin, Komponente E), in 150 Teilen Aceton hinzugefügt. Nach 10 Minuten Rühren wurde mit 81,7 Teilen D,L-Milchsäure (85%ig, 15 Gew.-% Wasser) neutralisiert. In die klare Lösung wurden unter Rühren 3300 Teile Wasser eingetragen. Im Anschluss wurde das Aceton unter leichtem Vakuum aus der Dispersion abdestilliert. Es wurde eine strahlenhärtbare, wässrige Polyurethandispersion 4) mit einem Feststoffgehalt von 36 Gew.-%, einer mittleren Teilchengröße von 108 nm und einem pH-Wert von 6,4 erhalten. Die Aminzahl des Polyurethanacrylats betrug 18,9 mg KOH/g Substanz. Die Viskosität lag nach der Synthese im 4 mm DIN-Becher bei 17 Sekunden und nach zwei Wochen Lagerung bei 23 °C bei 14 Sekunden.

15 Tabelle 1

	1 (Vergleich)	2	3 (Vergleich)	4
Viskosität [sec] (gemäß DIN EN ISO 2431) direkt nach der Synthese	> 120	14	> 120	17
Viskosität [sec] (gemäß DIN EN ISO 2431) nach 14 Tagen bei 23 °C	43	13	56	14

Obwohl die Zusammensetzungen der Beispiele 1 und 2 sowie der Beispiele 3 und 4 identisch sind, zeigen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Beispiele 2 und 4 in Tabelle 1, dass das erfindungsgemäße Verfahren zu deutlich niedrigeren Viskositäten direkt nach der Synthese führt und auch der Viskositätsabfall nach zwei Wochen Lagerung sehr viel geringer ist als bei den Vergleichsbeispielen 1 und 3.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung strahlenhärterer, wässriger Dispersionen auf Basis von Polyurethan(meth)acrylaten (i) enthaltend als Aufbaukomponenten
- 5 A) eine oder mehrere Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppe,
- B) gegebenenfalls eine oder mehrere monomere und/oder polymere Verbindungen verschieden von A),
- 10 C) eine oder mehrere organische Polyisocyanate,
- D) eine oder mehrere Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Funktion und zusätzlich mindestens einer kationischen und/oder potentiell kationischen Funktion,
- 15 E) gegebenenfalls von A) bis D) verschiedene Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe,
- dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten A) bis C) in einem ersten Reaktionsschritt zu
- 20 einem Polyurethan(meth)acrylat umgesetzt werden, das weder kationische noch potentiell kationische Gruppen enthält und nach Bestimmung des NCO-Gehaltes ein NCO-Wert erreicht wird, der um bis zu 1,5 Gew.-% NCO (absolut), bevorzugt um bis zu 1,0 Gew.-% NCO (absolut), besonders bevorzugt um bis zu 0,7 Gew.-% NCO (absolut) vom theoretischen NCO-Wert abweichen kann, und
- 25 in einem zweiten Reaktionsschritt mit der Komponente D) mit noch freien NCO-Gruppen aus dem Reaktionsprodukt der Komponenten A) bis C) umgesetzt wird und nach erneuter Bestimmung des NCO-Gehaltes ein NCO-Wert erreicht wird, der um bis zu 1,5 Gew.-% NCO (absolut), besonders bevorzugt um bis zu 1,0 Gew.-% NCO (absolut) vom theoretischen NCO-Wert abweichen kann,
- 30 Zugabe eines Neutralisationsmittels zur Erzeugung der für die Dispergierung notwendigen kationischen Gruppen vor, während oder nach der Herstellung des Umsetzungsprodukts aus den Komponenten A) bis D).
- 35 2. Verfahren zur Herstellung strahlenhärterer, wässriger Dispersionen auf Basis von Polyurethan(meth)acrylaten (i) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in einem dritten Reaktionsschritt die Komponente E) mit noch freien NCO-Gruppen umgesetzt wird.

3. Verfahren zur Herstellung strahlenhärterer, wässriger Dispersionen auf Basis von Polyurethan(meth)acrylaten (i) gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere Reaktivverdünner, enthaltend mindestens eine radikalisch polymerisierbare Gruppe, 5 Komponente (ii), beigemischt werden.
4. Verfahren zur Herstellung strahlenhärterer, wässriger Dispersionen auf Basis von Polyurethan(meth)acrylaten (i) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente D) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ethanolamin, 3-Hydroxy-1- 10 methylpiperidin, 4-(2-Hydroxyethyl)morpholin, 1-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidin-2-on, Diethanolamin, Triethanolamin, 2-Propanolamin, Dipropanolamin, Tripropanolamin, N-Methylethanolamin, N-Methyl-diethanol-amin und N,N-Dimethylethanolamin.
5. Verfahren zur Herstellung strahlenhärterer, wässriger Dispersionen auf Basis von 15 Polyurethan(meth)acrylaten (i) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die molaren Verhältnisse von Isocyanatgruppen in D) zu gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen in A) bis C) von 1,2 : 1,0 bis 4,0 : 1,0 betragen.
6. Verfahren zur Herstellung strahlenhärterer, wässriger Dispersionen auf Basis von 20 Polyurethan(meth)acrylaten (i) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die molaren Verhältnisse von Isocyanatgruppen in D) zu gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen in A), B), C) und E) von 1,05 : 1,0 bis 2,5 : 1,0 betragen.
7. Verfahren zur Herstellung strahlenhärterer, wässriger Dispersionen auf Basis von 25 Polyurethan(meth)acrylaten (i) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem ersten Reaktionsschritt nach Bestimmung des NCO-Gehaltes ein NCO-Wert erreicht wird, der um bis zu 1,0 Gew.-% NCO (absolut) vom theoretischen NCO-Wert abweichen kann, und nach dem zweiten Reaktionsschritt nach Bestimmung des NCO-Gehaltes ein NCO-Wert erreicht wird, der um bis zu 1,0 Gew.-% NCO (absolut) vom theoretischen NCO-Wert abweichen 30 kann.
8. Strahlenhärtere, wässrige Dispersionen auf Basis von Polyurethan(meth)acrylaten (i), hergestellt nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
- 35 9. Verwendung der strahlenhärteren wässrigen Dispersionen auf Basis von Polyurethan(meth)acrylaten gemäß Anspruch 8 zur Herstellung von Beschichtungen, Lacken und Klebstoffen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2013/051757

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G18/12 C08G18/67 C08G18/72 C08G18/42 C08G18/44 C09D175/16 ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G C09D Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	WO 95/00593 A2 (BASF LACKE & FARBEN [DE]; REUTER HARDY [DE]; OTT GUENTHER [DE]; JOUCK) 5 January 1995 (1995-01-05) example 4.1 -----	1-9		
X	AT 372 100 B (VIANOVA KUNSTHARZ AG [ST] VIANOVA KUNSTHARZ AG [AT]; VIANOVA KUNSTHARZ) 25 August 1983 (1983-08-25) page 5, line 44 - line 46; example 1; table 2 -----	1-9		
X	DE 39 18 784 A1 (KANSAI PAINT CO LTD [JP]) 14 December 1989 (1989-12-14) example 5; table II -----	1-9		
X	DE 27 49 776 A1 (VIANOVA KUNSTHARZ AG) 11 May 1978 (1978-05-11) tables 1,2 -----	1-9		
-/--				
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.				
* Special categories of cited documents : <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "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 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "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 </td> </tr> </table>			"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
"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	Date of mailing of the international search report			
8 March 2013	22/03/2013			
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 Lanz, Sandra			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2013/051757

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 27 07 482 A1 (VIANOVA KUNSTHARZ AG) 26 January 1978 (1978-01-26) tables 1,7 -----	1-9
X	DE 36 14 551 A1 (VIANOVA KUNSTHARZ AG [AT]) 11 December 1986 (1986-12-11) example 1; tables 2,3 -----	1-9
X	DE 43 32 014 A1 (BASF LACKE & FARBEN [DE]) 23 March 1995 (1995-03-23) example 4.1 -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2013/051757

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 9500593	A2	05-01-1995	AT 160163 T	15-11-1997
			BR 9406895 A	26-03-1996
			DE 59404587 D1	18-12-1997
			EP 0705308 A1	10-04-1996
			ES 2111933 T3	16-03-1998
			JP 3834595 B2	18-10-2006
			JP H08511816 A	10-12-1996
			US 5759372 A	02-06-1998
			WO 9500593 A2	05-01-1995

AT 372100	B	25-08-1983	NONE	

DE 3918784	A1	14-12-1989	DE 3918784 A1	14-12-1989
			GB 2220661 A	17-01-1990
			JP 2084469 A	26-03-1990

DE 2749776	A1	11-05-1978	AT 343769 B	12-06-1978
			CA 1079440 A1	10-06-1980
			DE 2749776 A1	11-05-1978
			ES 463552 A1	16-07-1978
			FR 2370085 A1	02-06-1978
			GB 1558358 A	28-12-1979
			IT 1088267 B	10-06-1985
			JP 53084035 A	25-07-1978
			JP 55030754 B	13-08-1980
			US 4147676 A	03-04-1979

DE 2707482	A1	26-01-1978	AR 217439 A1	31-03-1980
			AU 508752 B2	03-04-1980
			AU 2712577 A	25-01-1979
			BE 856825 A1	31-10-1977
			BR 7704734 A	04-04-1978
			CA 1124939 A1	01-06-1982
			CS 7704814 A2	13-02-1984
			DD 131093 A5	31-05-1978
			DE 2707482 A1	26-01-1978
			DK 321177 A	20-01-1978
			ES 460628 A1	16-05-1978
			FR 2359189 A1	17-02-1978
			GB 1551509 A	30-08-1979
			GR 63568 A1	20-11-1979
			HU 176633 B	28-03-1981
			IT 1081283 B	16-05-1985
			MX 147580 A	15-12-1982
			NL 7707819 A	23-01-1978
			NO 772357 A	20-01-1978
			PL 199722 A1	13-03-1978
			SE 434162 B	09-07-1984
SE 7706830 A	20-01-1978			
US 4320220 A	16-03-1982			
YU 172577 A	30-06-1982			

DE 3614551	A1	11-12-1986	AT 383137 B	25-05-1987
			DE 3614551 A1	11-12-1986

DE 4332014	A1	23-03-1995	AT 167692 T	15-07-1998
			AU 691523 B2	21-05-1998
			AU 7696894 A	10-04-1995

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/051757

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		BR 9407591 A	07-01-1997
		CN 1131431 A	18-09-1996
		DE 4332014 A1	23-03-1995
		DK 720636 T3	06-04-1999
		EP 0720636 A1	10-07-1996
		ES 2120634 T3	01-11-1998
		JP 3541213 B2	07-07-2004
		JP H09505328 A	27-05-1997
		US 5728283 A	17-03-1998
		WO 9508597 A1	30-03-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/051757

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G18/12 C08G18/67 C08G18/72 C08G18/42 C08G18/44 C09D175/16 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherhierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C09D Recherhierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherhierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 95/00593 A2 (BASF LACKE & FARBEN [DE]; REUTER HARDY [DE]; OTT GUENTHER [DE]; JOUCK) 5. Januar 1995 (1995-01-05) Beispiel 4.1	1-9
X	AT 372 100 B (VIANOVA KUNSTHARZ AG [ST] VIANOVA KUNSTHARZ AG [AT]; VIANOVA KUNSTHARZ) 25. August 1983 (1983-08-25) Seite 5, Zeile 44 - Zeile 46; Beispiel 1; Tabelle 2	1-9
X	DE 39 18 784 A1 (KANSAI PAINT CO LTD [JP]) 14. Dezember 1989 (1989-12-14) Beispiel 5; Tabelle II	1-9
X	DE 27 49 776 A1 (VIANOVA KUNSTHARZ AG) 11. Mai 1978 (1978-05-11) Tabellen 1,2	1-9
	----- -/--	
<input checked="" 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		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
8. März 2013		22/03/2013
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 Lanz, Sandra

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/051757

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 27 07 482 A1 (VIANOVA KUNSTHARZ AG) 26. Januar 1978 (1978-01-26) Tabellen 1,7 -----	1-9
X	DE 36 14 551 A1 (VIANOVA KUNSTHARZ AG [AT]) 11. Dezember 1986 (1986-12-11) Beispiel 1; Tabellen 2,3 -----	1-9
X	DE 43 32 014 A1 (BASF LACKE & FARBEN [DE]) 23. März 1995 (1995-03-23) Beispiel 4.1 -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/051757

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9500593	A2	05-01-1995	AT 160163 T 15-11-1997
			BR 9406895 A 26-03-1996
			DE 59404587 D1 18-12-1997
			EP 0705308 A1 10-04-1996
			ES 2111933 T3 16-03-1998
			JP 3834595 B2 18-10-2006
			JP H08511816 A 10-12-1996
			US 5759372 A 02-06-1998
			WO 9500593 A2 05-01-1995

AT 372100	B	25-08-1983	KEINE

DE 3918784	A1	14-12-1989	DE 3918784 A1 14-12-1989
			GB 2220661 A 17-01-1990
			JP 2084469 A 26-03-1990

DE 2749776	A1	11-05-1978	AT 343769 B 12-06-1978
			CA 1079440 A1 10-06-1980
			DE 2749776 A1 11-05-1978
			ES 463552 A1 16-07-1978
			FR 2370085 A1 02-06-1978
			GB 1558358 A 28-12-1979
			IT 1088267 B 10-06-1985
			JP 53084035 A 25-07-1978
			JP 55030754 B 13-08-1980
			US 4147676 A 03-04-1979

DE 2707482	A1	26-01-1978	AR 217439 A1 31-03-1980
			AU 508752 B2 03-04-1980
			AU 2712577 A 25-01-1979
			BE 856825 A1 31-10-1977
			BR 7704734 A 04-04-1978
			CA 1124939 A1 01-06-1982
			CS 7704814 A2 13-02-1984
			DD 131093 A5 31-05-1978
			DE 2707482 A1 26-01-1978
			DK 321177 A 20-01-1978
			ES 460628 A1 16-05-1978
			FR 2359189 A1 17-02-1978
			GB 1551509 A 30-08-1979
			GR 63568 A1 20-11-1979
			HU 176633 B 28-03-1981
			IT 1081283 B 16-05-1985
			MX 147580 A 15-12-1982
			NL 7707819 A 23-01-1978
			NO 772357 A 20-01-1978
			PL 199722 A1 13-03-1978
			SE 434162 B 09-07-1984
SE 7706830 A 20-01-1978			
US 4320220 A 16-03-1982			
YU 172577 A 30-06-1982			

DE 3614551	A1	11-12-1986	AT 383137 B 25-05-1987
			DE 3614551 A1 11-12-1986

DE 4332014	A1	23-03-1995	AT 167692 T 15-07-1998
			AU 691523 B2 21-05-1998
			AU 7696894 A 10-04-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/051757

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		BR 9407591 A	07-01-1997
		CN 1131431 A	18-09-1996
		DE 4332014 A1	23-03-1995
		DK 720636 T3	06-04-1999
		EP 0720636 A1	10-07-1996
		ES 2120634 T3	01-11-1998
		JP 3541213 B2	07-07-2004
		JP H09505328 A	27-05-1997
		US 5728283 A	17-03-1998
		WO 9508597 A1	30-03-1995
