

(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
16. April 2009 (16.04.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/047097 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C09D 11/00 (2006.01) *C09D 11/10* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2008/062423
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
18. September 2008 (18.09.2008)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
102007047584.7 5. Oktober 2007 (05.10.2007) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** **GLÖCKNER, Patrick** [DE/DE]; An der Wohrt 14, 45721 Haltern am See (DE). **WENNING, Andreas** [DE/DE]; Alter Sportplatz 13a, 48301 Nottuln (DE).
- (74) **Gemeinsamer Vertreter:** **EVONIK DEGUSSA GMBH**; Intellectual Property Management Patente und Marken Standort Marl, Bau 1042 / PB 15, 45764 Marl (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht



WO 2009/047097 A1

(54) **Title:** PRINTING INK COMPOSITIONS

(54) **Bezeichnung:** DRUCKFARBENZUSAMMENSETZUNGEN

(57) **Abstract:** The invention relates to printing ink compositions, consisting of at least one binder, a formaldehyde-free, carbonyl-hydrated ketone aldehyde resin based on formaldehyde having low viscosity, a very low color number, and very high heat and light resistance, a coloring agent, and optionally auxiliary agents and additives, to a method for the production and to the use thereof.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft Druckfarbenzusammensetzungen bestehend aus mindestens einem Bindemittel, einem formaldehydfreien, carbonylhydrierten Keton-Aldehydharz auf Basis von Formaldehyd mit geringer Viskosität, sehr niedriger Farbzahl und sehr hoher Hitze- und Lichtbeständigkeit, einem Farbmittel und gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwendung.

Druckfarbenzusammensetzungen

Die Erfindung betrifft Druckfarbenzusammensetzungen bestehend aus mindestens einem Bindemittel, einem formaldehydfreien, carbonylhydrierten Keton-Aldehydharz auf Basis von Formaldehyd mit geringer Viskosität, sehr niedriger Farbzahl und sehr hoher Hitze- und Lichtbeständigkeit, einem Farbmittel und gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwendung.

Verwendet werden die Druckfarbenzusammensetzungen für das Bedrucken unterschiedlicher Substrate, wie z. B. Folien aus Kunststoffen und/oder Verbundstoffen wie z. B. aluminiumkaschierten Folien, Textilien, Fasern, Gewebematerialien, Leder, Metallen, Pappe, Papier, Karton, Glas, Papierlaminaten und/oder synthetischen Materialien, wie z. B. Kunstledern, usw., wobei die Beschichtung weitestgehend frei von Formaldehyd ist. Geeignet sind die Druckfarbenzusammensetzungen für alle üblichen Druckmethoden, wie z. B. Offsetdruck, Flexodruck, Siebdruck, Tiefdruck, Tampondruck, Ink-jet Tintendruck oder Tonerdruck.

Druckfarben übernehmen dekorative Funktionen und werden verwendet, um durch Visualisierung von Text, Ornamenten und bildlichen Darstellungen zu informieren, zu schmücken und in der Verkaufsförderung werbewirksam zu sein (siehe „Römpp Lexikon, Lacke und Druckfarben, Herausgeber Dr. Ulrich Zorll, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998“).

Das Bedrucken von z. B. Papier, Karton und Folien dient einerseits der Information (Broschüren, Verpackungsmaterialien), andererseits wird durch Layoutgestaltung diese Information in eine möglichst ansprechende Form überführt. Neben Eigenschaften wie z. B. höchstmöglicher Antrocknungsgeschwindigkeit sind gute Haftungseigenschaften und Wasserfestigkeiten von Bedeutung.

Nach der Applikation der Druckfarben ist ein schnelles Antrocknen wünschenswert, um eine schnelle Weiterverarbeitung zu gewährleisten und um Fehlstellen, verursacht

durch z. B. Verschmutzungen wie Staub und Schmutz usw., zu vermeiden. Außerdem ist eine hohe Kratzfestigkeit wichtig, um eine gegenüber mechanischer Belastung unempfindliche Beschichtung zu erhalten.

Es ist bekannt, dass Ketone oder Gemische aus Ketonen und Aldehyden in Gegenwart basischer Katalysatoren oder Säuren zu harzartigen Produkten umgesetzt werden können. So lassen sich aus Gemischen von Cyclohexanon und Methylcyclohexanon Harze herstellen (Ullmann Bd. 12, S. 551). Die Reaktion von Ketonen und Aldehyden führt zumeist zu Hartharzen, die oft in der Lackindustrie Verwendung finden. Technisch bedeutende Keton-Aldehydharze werden heute zumeist unter Verwendung von Formaldehyd hergestellt.

Keton-Formaldehydharze sind bereits seit langem bekannt. Verfahren zur Herstellung sind z. B. beschrieben in DE 33 24 287, US 2,540,885, US 2,540,886, DE 11 55 909, DD 12 433, DE 13 00 256 und DE 12 56 898.

Zur Herstellung werden normalerweise Ketone und Formaldehyd in Gegenwart von Basen miteinander zur Reaktion gebracht.

Keton-Aldehydharze werden in Beschichtungsstoffen z. B. als filmbildende Zusatzkomponenten eingesetzt, um bestimmte Eigenschaften wie Antrocknungsgeschwindigkeit, Glanz, Härte oder Kratzfestigkeit zu verbessern. Wegen ihres relativ geringen Molekulargewichtes besitzen übliche Keton-Aldehydharze eine geringe Schmelz- und Lösungsviskosität und dienen daher in Beschichtungsstoffen u. a. als filmbildende Funktionsfüllstoffe.

Die Carbonylgruppen der Keton-Aldehydharze unterliegen durch z. B. Bestrahlung mit z. B. Sonnenlicht klassischen Abbaureaktionen wie z. B. vom Norrish-Typ I oder II [Laue, Plagens, Namen und Schlagwort-Reaktionen, Teubner Studienbücher, Stuttgart, 1995].

Die Verwendung nicht modifizierter Keton-Aldehyd- oder Ketonharze ist daher für qualitativ hochwertige Anwendungen z. B. im Außenbereich, bei dem hohe Beständigkeitseigenschaften insbesondere gegenüber Bewitterung und Hitze erforderlich sind, nicht möglich. Diese Nachteile können durch Hydrierung der Carbonylgruppen verbessert werden. Die Umwandlung der Carbonylgruppen in sekundäre Alkohole durch Hydrierung von Keton-Aldehydharzen wird seit langem praktiziert (DE 826 974, DE 870 022, JP 11012338, US 6,222,009).

Die Herstellung carbonyl- und kernhydrierter Keton-Aldehydharze auf Basis von Ketonen, die aromatische Gruppen enthalten, ist ebenfalls möglich. Solche Harze werden in DE 33 34 631 beschrieben.

Wie umfassende eigene Erkenntnisse belegen, ist allen diesen hydrierten Produkten ein relativ hoher Gehalt an freiem Formaldehyd gemein. Durch die durch den Stand der Technik beschriebenen Hydrierverfahren wird zwar der Anteil an freiem Formaldehyd gegenüber den nicht hydrierten Keton-Formaldehydharzen reduziert, es verbleiben jedoch signifikante Mengen freien Formaldehyds in den Hydrierprodukten zurück. Höhere Temperaturen während der Hydrierung können zu einem weiter reduzierten Formaldehydgehalt führen, dies kann sich jedoch nachteilig auf weitere Harzeigenschaften wie z. B. Farbe, Schmelzbereiche, OH-Zahlen usw. auswirken.

Formaldehyd kann gesundheitliche Schädigungen hervorrufen. Eine genaue Klassifizierung ist jedoch zurzeit noch nicht vorgenommen. Die „International Agency for Research on Cancer“ (IARC), einer Institution der Weltgesundheitsorganisation (WHO), ermittelte kürzlich auf Basis einer Studie, dass Formaldehyd den spontan sehr selten auftretenden Nasenrachenraumkrebs (nasopharyngeal cancer) beim Menschen hervorrufft.

Obgleich die IARC-Bewertung rein wissenschaftlich ist und noch keine direkten rechtlichen Konsequenzen hervorrufft, ist jedoch im Sinne einer „nachhaltigen Entwicklung“ und einem „verantwortlichen Umgang mit chemischen Stoffen“ die

Bereitstellung formaldehydfreier Produkte unabdingbar. Außerdem ist davon auszugehen, dass mittelfristig nur formaldehydfreie Produkte auf dem Markt existieren werden.

Eine Methode, den Formaldehydgehalt von *nicht hydrierten* Aceton-Formaldehydharzen zu senken, ohne die Carbonylgruppen zu reduzieren, wird in US 5,247,066 beschrieben. Hier wird ein Gehalt an freiem Formaldehyd unter 0,4 % erreicht, der jedoch nach heutigen Maßstäben signifikant zu hoch ist. Die vorhandenen Carbonylgruppen beeinträchtigen oben beschriebene Eigenschaften.

Die in den Patentschriften DE 826 974, DE 870 022, JP 11012338, US 6,222,009 und DE 33 34 631 aufgeführten Verfahren führen zu Produkten, die gegenüber den Ausgangsprodukten verbesserte Eigenschaften hinsichtlich Farbe, Hitze- und Lichtbeständigkeit besitzen. Nach heutigen Gesichtspunkten sind diese Produkte trotz ihrer Verbesserung nicht mehr ausreichend.

Die DE 10 2006 00 9079 beschreibt die Herstellung formaldehydfreier, carbonylhydrierter Keton-Aldehydharze. Die Verwendung in Druckfarben wird jedoch nicht beschrieben.

Keton-Aldehydharze werden seit jeher eingesetzt, um den Gehalt nicht flüchtiger Bestandteile in Beschichtungstoffen zu erhöhen. Unter dem Zwang neuer Richtlinien wie z. B. der Richtlinie 1999/13/EG des Rates der EU über die Begrenzung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen müssen diese Eigenschaften weiter verbessert werden.

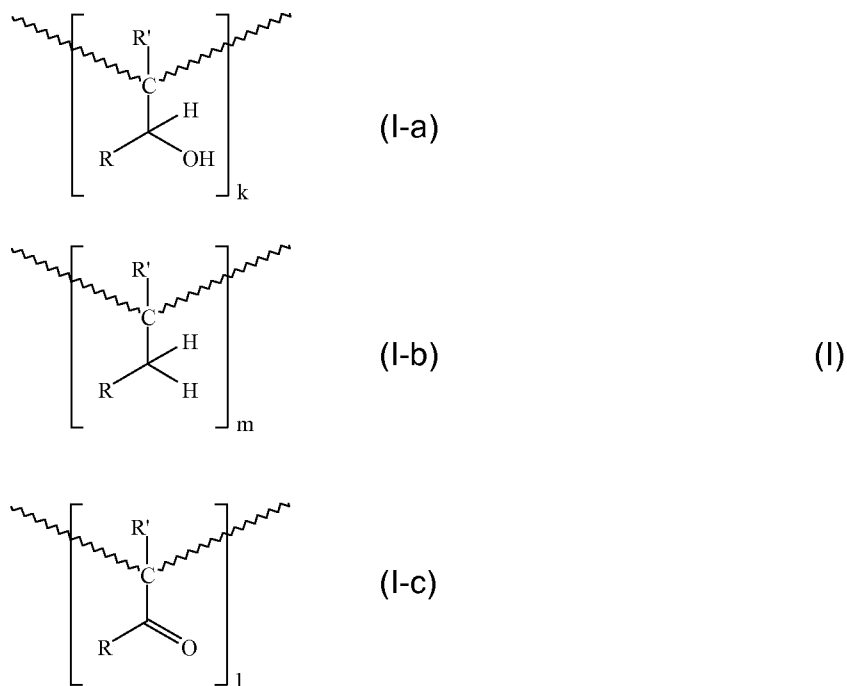
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Druckfarbenzusammensetzungen für das Bedrucken unterschiedlicher Substrate zu finden, die frei von freiem Formaldehyd sind. Die Druckfarbenzusammensetzungen sollten eine hohe Antrocknungsgeschwindigkeit, Wasserfestigkeit und Kratzfestigkeit besitzen und eine geringe Lösungsviskosität bei hohem Feststoffanteil. Außerdem sollten die Filme eine gute Haftung zum Untergrund

aufweisen, einen geringen Glanzschleier, eine hohe Farbstabilität sowie eine hohe Hitze- und Lichtbeständigkeit besitzen.

Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe konnte überraschenderweise durch den Einsatz spezieller Druckfarbenstoffzusammensetzungen, die im Folgenden näher beschrieben werden, gelöst werden.

Gegenstand der Erfindung sind Druckfarbenzusammensetzungen mit einem Gehalt an freiem Formaldehyd unter 100 ppm, im Wesentlichen enthaltend

- A) 5 bis 75 Gew.-% mindestens eines carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzes auf Basis von Formaldehyd, mit einem Gehalt an freiem Formaldehyd von weniger als 3 ppm, das im Wesentlichen die Strukturelemente gemäß Formel I enthält



mit

R = aromatisch mit 6 - 14 Kohlenstoffatomen, (cyclo-)aliphatisch mit 1 - 12 Kohlenstoffatomen,

R' = H, CH₂OH,

k = 2 bis 15, bevorzugt 3 bis 12, besonders bevorzugt 4 bis 12,

m = 0 bis 13, bevorzugt 0 bis 9,

l = 0 bis 2,

wobei die Summe aus k + l + m zwischen 5 und 15 und k > m ist, bevorzugt zwischen 5 und 12 liegt, die drei Strukturelemente alternierend oder statistisch verteilt sein können und wobei die Strukturelemente über CH₂-Gruppen linear und/oder über CH-Gruppen verzweigend verknüpft sind,
und

B) 20 bis 90 Gew.-% mindestens eines Bindemittels,
und ggf.

C) 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines Farbmittels und/oder Füllstoffs
und

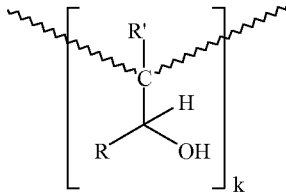
D) 5 bis 75 Gew.-% mindestens eines Zusatzstoffes,
wobei die Summe der Gewichtsangaben von Komponente A) bis D) 100 Gew.-% beträgt.

Es wurde gefunden, dass die Kombination der im Folgenden beschriebenen Druckfarbenzusammensetzungen aus den Komponenten A) bis D) alle geforderten Kriterien erfüllen.

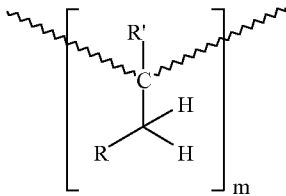
Komponente A)

Die erfindungswesentlichen carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze A) werden in Mengen von 5 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 50 Gew.-% eingesetzt.

Als Komponente A) eignen sich carbonylhydrierte Keton-Aldehydharze auf Basis von Formaldehyd, mit einem Gehalt an freiem Formaldehyd von weniger als 3 ppm, die im Wesentlichen die Strukturelemente gemäß Formel I enthalten

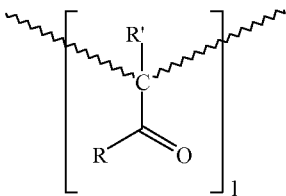


(I-a)



(I-b)

(I)



(I-c)

mit

R = aromatisch mit 6 - 14 Kohlenstoffatomen, (cyclo-)aliphatisch mit 1 - 12 Kohlenstoffatomen,

R' = H, CH₂OH,

k = 2 bis 15, bevorzugt 3 bis 12, besonders bevorzugt 4 bis 12;

m = 0 bis 13, bevorzugt 0 bis 9,

l = 0 bis 2,

wobei die Summe aus k + l + m zwischen 5 und 15 und k > m ist, bevorzugt zwischen 5 und 12 liegt, die drei Strukturelemente alternierend oder statistisch verteilt sein können und wobei die Strukturelemente über CH₂-Gruppen linear und/oder über CH-Gruppen verzweigend verknüpft sind,

Besonders bevorzugt sind dabei carbonylhydrierte Keton-Aldehydharze A) auf Basis von Formaldehyd

dadurch gekennzeichnet, dass

- der Gehalt an freiem Formaldehyd unter 3 ppm, bevorzugt unter 2,5 ppm, besonders bevorzugt unter 2,0 ppm liegt,

- die Carbonylzahl zwischen 0 und 100 mg KOH/g, bevorzugt zwischen 0 und 50 mg KOH/g, besonders bevorzugt zwischen 0 und 25 mg KOH/g liegt,
- die Hydroxylzahl zwischen 50 und 450 mg KOH/g, bevorzugt zwischen 150 und 400 mg KOH/g, besonders bevorzugt zwischen 200 und 375 mg KOH/g liegt,
- die Farbzahl nach Gardner (50 % in Ethylacetat) unter 1,5, bevorzugt unter 1,0, besonders bevorzugt unter 0,75 liegt,
- die Farbzahl nach Gardner (50 % in Ethylacetat) nach thermischer Belastung des Harzes (24 h, 150 °C) unter 2,0, bevorzugt unter 1,5, besonders bevorzugt unter 1,0 liegt,
- die Polydispersität (Mw/Mn) der Harze zwischen 1,35 und 1,6, besonders bevorzugt zwischen 1,4 und 1,58 liegt,
- die Lösungsviskosität, 40%ig in Phenoxyethanol, zwischen 5000 und 12000 mPa·s, besonders bevorzugt zwischen 6000 und 10000 mPa·s liegt,
- der Schmelzpunkt/-bereich zwischen 50 und 150 °C, bevorzugt zwischen 75 und 140 °C, besonders bevorzugt zwischen 100 und 130 °C liegt und
- der Gehalt an nicht flüchtigen Bestandteilen nach Temperung über 24 h bei 150 °C über 97,0 %, bevorzugt über 97,5 % liegt.

Die Herstellung der erfindungswesentlichen, formaldehydfreien, carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzen A) auf Basis von Formaldehyd, die im Wesentlichen die Strukturelemente gemäß Formel I enthalten, erfolgt bevorzugt

- I. durch Herstellung der Grundharze durch Kondensation von mindestens einem Keton mit mindestens einem Aldehyd in Gegenwart mindestens eines basischen Katalysators und gegebenenfalls mindestens eines Phasentransferkatalysators, lösemittelfrei oder unter Verwendung eines wassermischbaren organischen Lösemittels,
und anschließend
- II. durch kontinuierliche, halb- oder diskontinuierliche Hydrierung der Carbonylgruppen der Keton-Aldehydharze aus I. in der Schmelze oder in Lösung eines geeigneten Lösemittels mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators bei

Drücken zwischen 50 und 350 bar, bevorzugt zwischen 100 und 300 bar, besonders bevorzugt zwischen 150 und 300 bar und Temperaturen zwischen 40 und 140 °C, bevorzugt zwischen 50 und 140 °C.

Auf diese Weise kann der Gehalt an gesundheitsschädlichem Formaldehyd stark reduziert werden. Formaldehydfrei bedeutet, dass die erfindungswesentlichen carbonylhidrierten Keton-Aldehydharze einen Gehalt an freiem Formaldehyd unter 3 ppm, bevorzugt unter 2,5 ppm, besonders bevorzugt unter 2,0 ppm, besitzen.

Es wurde gefunden, dass eine geringe Farbzahl und eine hohe thermische Beständigkeit das Resultat einer geringen Carbonylzahl ($I < 2$ von I-c) ist. Die Carbonylzahl der erfindungswesentlichen carbonylhidrierten Keton-Aldehydharze liegt zwischen 0 und 100 mg KOH/g, bevorzugt zwischen 0 und 50 mg KOH/g, besonders bevorzugt zwischen 0 und 25 mg KOH/g, so dass die Farbzahl nach Gardner (50 % in Ethylacetat) der erfindungswesentlichen carbonylhidrierten Keton-Aldehydharze unter 1,5, bevorzugt unter 1,0, besonders bevorzugt unter 0,75 liegt und die Farbzahl nach Gardner (50 % in Ethylacetat) nach thermischer Belastung (24 h, 150 °C) unter 2,0, bevorzugt unter 1,5, besonders bevorzugt unter 1,0 liegt.

Eine möglichst geringe Lösungsviskosität ist erwünscht, damit der Anteil organischer Lösemittel, der unter anderem notwendig ist, um die Lösungsviskosität in den gewünschten Verarbeitungsbereich zu senken, aufgrund der Wirtschaftlichkeit und aufgrund von Umweltschutzaspekten möglichst gering ist. Die Lösungsviskosität der erfindungswesentlichen carbonylhidrierten Keton-Aldehydharze liegt, 40%ig in Phenoxyethanol, zwischen 5000 und 12000 mPa·s, besonders bevorzugt zwischen 6000 und 10000 mPa·s.

Bei gegebenem Molekulargewicht (M_n) ist die Lösungsviskosität umso höher, je uneinheitlicher das gelöste Polymer ist (hohe Polydispersität). Die erfindungswesentlichen carbonylhidrierten Keton-Aldehydharze besitzen geringe Polydispersitäten (M_w/M_n) zwischen 1,35 und 1,6, besonders bevorzugt zwischen 1,4 und 1,58.

Ein möglichst hoher Schmelzbereich der erfindungswesentlichen carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze ist erwünscht, damit z. B. die Antrocknungsgeschwindigkeit der Beschichtungsstoffe und die Härte der Beschichtungen möglichst hoch sind.

Ein hoher Schmelzpunkt/-bereich kann zum einen über ein hohes Molekulargewicht (Summe aus $k + l + m$ in Formel I) erhalten werden. Je höher jedoch das Molekulargewicht ist, desto höher liegt auch die Lösungsviskosität. Daher war es erwünscht, den Schmelzpunkt/-bereich anzuheben, ohne das Molekulargewicht zu erhöhen. Dies konnte erreicht werden, in dem k in Formel I immer überwiegt und bevorzugt möglichst hoch gewählt wird. Der Wert für k beträgt 2 bis 15, bevorzugt 3 bis 12, besonders bevorzugt 4 bis 12. Die erfindungswesentlichen carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze besitzen Schmelzpunkte/-bereiche zwischen 50 und 150 °C, bevorzugt zwischen 75 und 140 °C, besonders bevorzugt zwischen 100 und 130 °C. Ein hohes k nach Formel I wirkt sich zudem positiv auf die Löslichkeit der erfindungswesentlichen carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze in polaren Lösemitteln wie z. B. Alkoholen aus, was vor allem bei Druckfarben wichtig ist, da hier häufig Alkohole wie z. B. Ethanol verwendet werden. Daher wird k so gewählt, dass k größer als m ist und dass die Hydroxylzahl zwischen 50 und 450 mg KOH/g, bevorzugt zwischen 150 und 400 mg KOH/g, besonders bevorzugt zwischen 200 und 375 mg KOH/g liegt.

Die Löslichkeitseigenschaften können eingestellt werden, durch das Verhältnis aus k , l und m . Je höher zum Beispiel k ist und je geringer m und l , desto besser sind die erfindungswesentlichen carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze löslich in polaren Lösemitteln wie zum Beispiel Alkoholen. Auf der anderen Seite muss das Verhältnis aus k , l und m so gewählt werden, dass weitere Eigenschaften wie z. B. die Wasserbeständigkeit nicht negativ beeinflusst werden.

Die Werte für k , l und m sowie die Summe der Werte können ganze Zahlen, z. B. 2, aber auch Zwischenwerte, wie z. B. 2,4 annehmen.

Komponenten zur Herstellung der carbonylgruppenhaltigen Grundharze,

Verfahrensschritt I.

Ketone und Aldehyde

Als Ketone zur Herstellung der carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze A) auf Basis von Formaldehyd eignen sich alle Ketone, insbesondere alle α -Methylketone, die in α' -Position zur Carbonylgruppe keine Reaktionsmöglichkeit besitzen oder in α' -Position nur eine geringe Reaktivität aufweisen, wie z. B. Acetophenon, Derivate des Acetophenons wie z. B. Hydroxyacetophenon, alkylsubstituierte Acetophenon-derivate mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen am Phenylring, Methoxyacetophenon, 3,3-Dimethylbutanon, Methylisobutylketon aber auch Propiophenon allein oder in Mischungen. Diese Ketone, insbesondere die α -Methylketone, sind von 70 bis 100 mol-% bezogen auf die Ketonkomponente in den erfindungsgemäßen Harzen enthalten.

Bevorzugt werden carbonylhydrierte Keton-Aldehydharze auf Basis der Ketone Acetophenon, 3,3-Dimethylbutanon und Methylisobutylketon allein oder in Mischung.

Des Weiteren können weitere CH-acide Ketone im untergeordneten Maßstab in Mischung zu den oben genannten Ketonen bis zu 30 mol-%, bevorzugt bis zu 15 mol-% bezogen auf die Ketonkomponente verwendet werden, wie z. B. Aceton, Methylethylketon, Heptanon-2, Pentanon-3, Cyclopentanon, Cyclododecanon, Mischungen aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylcyclopentanon, Cycloheptanon und Cyclooctanon, Cyclohexanon und alle alkylsubstituierten Cyclohexanone mit einem oder mehreren Alkylresten, die insgesamt 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweisen, einzeln oder in Mischung. Als Beispiele alkylsubstituierter Cyclohexanone können 4-tert.-Amylcyclohexanon, 2-sek.-Butylcyclohexanon, 2-tert.-Butylcyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 2-Methylcyclohexanon und 3,3,5-Trimethylcyclohexanon genannt werden. Bevorzugt werden Cyclohexanon, Methylethylketon, 2-tert.-Butylcyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon und 3,3,5-Trimethylcyclohexanon.

Neben Formaldehyd eignen sich als zusätzliche Aldehyd-Komponenten der carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze auf Basis von Formaldehyd prinzipiell unverzweigte oder verzweigte Aldehyde, wie z. B. Acetaldehyd, n-Butyraldehyd und/oder iso-Butyraldehyd, Valerianaldehyd sowie Dodecanal. Im Allgemeinen können alle in der Literatur für Ketonharzsynthesen als geeignet genannte Aldehyde eingesetzt werden. Bevorzugt wird jedoch Formaldehyd allein verwendet. Die weiteren Aldehyde können in Anteilen zwischen 0 und 75 mol-%, bevorzugt 0 und 50 mol-%, besonders bevorzugt zwischen 0 und 25 mol-% bezogen auf die Aldehydkomponente eingesetzt werden. Aromatische Aldehyde, wie z. B. Benzaldehyd, können in Mischung mit Formaldehyd bis zu 10 mol-% ebenfalls enthalten sein.

Das benötigte Formaldehyd wird üblicherweise als ca. 20 bis 40 Gew.-%ige wässrige oder alkoholische (z. B. Methanol oder Butanol) Lösung eingesetzt. Andere Einsatzformen des Formaldehyds sind Formaldehyd-spendende Verbindungen wie z. B. para-Formaldehyd und/oder Trioxan.

Ganz besonders bevorzugt werden als Ausgangsverbindungen für die carbonylhydrierten Harze Acetophenon, 3,3-Dimethylbutanon sowie Methylisobutylketon und gegebenenfalls CH-acide Ketone ausgewählt aus Cyclohexanon, Methyläthylketon, 2-tert.-Butylcyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon und 3,3,5-Trimethylcyclohexanon allein oder in Mischung und Formaldehyd eingesetzt. Es ist dabei auch möglich, Mischungen unterschiedlicher Keton-Aldehydharze zu verwenden.

Das molare Verhältnis zwischen der Keton und der Aldehydkomponente liegt zwischen 1 : 0,25 bis 1 zu 15, bevorzugt zwischen 1 : 0,9 bis 1 : 5 und besonders bevorzugt zwischen 1 : 0,95 bis 1 : 4.

Verfahren zur Herstellung der carbonylgruppenhaltigen Grundharze

(Verfahrensschritt I.)

Zur Herstellung der carbonylgruppenhaltigen Grundharze I. wird das jeweilige Keton oder eine Mischung verschiedener Ketone mit Formaldehyd oder einer Mischung aus

Formaldehyd und zusätzlicher Aldehyde in Gegenwart mindestens eines basischen Katalysators zur Reaktion gebracht. Insbesondere bei Verwendung von Formaldehyd als wässrige Lösung und Ketonen, deren Wasserlöslichkeit begrenzt ist, können vorteilhaft wassermischbare organische Lösemittel verwendet werden. Wegen der unter anderem damit verbundenen besseren Phasenmischung ist der Reaktionsumsatz dann schneller und vollständiger. Außerdem kann gegebenenfalls mindestens ein Phasentransferkatalysator zusätzlich eingesetzt werden, wodurch es z. B. möglich ist, die Menge an Alkaliverbindung zu reduzieren. Nach Beendigung der Reaktion wird die wässrige Phase von der Harzphase separiert. Das Rohprodukt wird mit saurem Wasser solange gewaschen, bis eine Schmelzprobe des Harzes klar erscheint. Dann wird das Harz durch Destillation von flüchtigen Bestandteilen befreit, d.h. getrocknet.

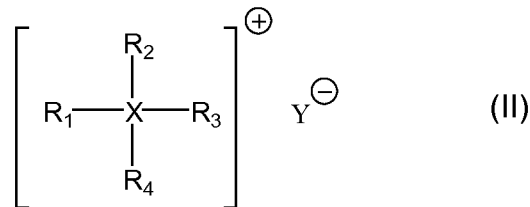
Die Reaktion zur Herstellung der Grundharze aus Keton und Aldehyd wird in einem basischen Milieu durchgeführt. Im Allgemeinen können alle in der Literatur für Ketonharzsynthesen als geeignet genannten basischen Katalysatoren, wie z. B. Alkaliverbindungen, eingesetzt werden. Bevorzugt sind Hydroxide wie z. B. der Kationen NH_4 , NR_4 , Li, Na, K. Ganz besonders bevorzugt sind Hydroxide der Kationen NH_4 , NR_4 , Li, Na.

Die Reaktion zur Herstellung der Grundharze aus Keton und Aldehyd kann unter Verwendung eines Hilfslösemittels durchgeführt werden. Als geeignet haben sich Alkohole wie z. B. Methanol oder Ethanol erwiesen. Es ist auch möglich, als Hilfslösemittel wasserlösliche Ketone einzusetzen, die dann in das Harz mit einreagieren.

Zur Aufreinigung der Grundharze I. muss der verwendete basische Katalysator entfernt werden. Dies kann leicht durch Waschen mit Wasser unter Verwendung von Säuren zur Neutralisation geschehen. Im Allgemeinen sind für die Neutralisation alle Säuren wie z. B. alle organischen und/oder anorganischen Säuren, geeignet. Bevorzugt sind organische Säuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt organische Säuren mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

In der Polykondensationsmischung zur Herstellung der Grundharze aus Keton und Aldehyd können optional Phasentransferkatalysatoren zusätzlich verwendet werden.

Bei Verwendung eines Phasentransferkatalysators werden 0,01 bis 15 Gew.-% - bezogen auf das Keton – eines Phasentransferkatalysators der allgemeinen Formel (II)



eingesetzt, wobei

X: ein Stickstoff- oder Phosphoratom,

R₁, R₂, R₃, R₄: gleich oder verschieden sein können und einen Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen in der Kohlenstoffkette und/oder einen Phenyl- und/oder einen Benzylrest

und

Y: das Anion einer (an)organischen Säure oder ein Hydroxidion bedeuten.

Für den Fall quaternärer Ammoniumsalze sind Alkylreste (R₁₋₄) mit 1 bis 22 C-Atomen, insbesondere solche mit 1 bis 12 C-Atomen, in der Kohlenstoffkette und/oder Phenyl- und/oder Benzylresten und/oder Mischungen aus beiden bevorzugt. Als Anionen kommen solche starker (an)organischer Säuren wie z. B. Cl⁻, Br⁻, J⁻ aber auch Hydroxide, Methoxide oder Acetate in Frage. Beispiele quaternärer Ammoniumsalze sind Cetyldimethylbenzylammoniumchlorid, Tributylbenzylammoniumchlorid, Trimethylbenzylammoniumchlorid, Trimethylbenzylammoniumjodid, Triethylbenzylammoniumchlorid oder Triethylbenzylammoniumjodid, Tetramethylammoniumchlorid, Tetraethylammoniumchlorid, Tetrabutylammonium-

chlorid. Vorzugsweise wird Benzyltributylammoniumchlorid, Cetyldimethylbenzylammoniumchlorid und/oder Triethylbenzylammoniumchlorid eingesetzt.

Für quaternäre Phosphoniumsalze sind für R_{1-4} Alkylreste mit 1 bis 22 C-Atomen und/oder Phenylreste und/oder Benzylreste bevorzugt. Als Anionen kommen solche starker (an)organischer Säuren wie z. B. Cl^- , Br^- , J^- aber auch Hydroxide, Methoxide oder Acetate in Frage.

Als quaternäre Phosphoniumsalze kommen z. B. Triphenylbenzylphosphoniumchlorid oder Triphenylbenzylphosphoniumjodid in Frage. Es können allerdings auch Mischungen eingesetzt werden.

Der gegebenenfalls enthaltene Phasentransferkatalysator wird in Mengen von 0,01 bis 15, vorzugsweise von 0,1 bis 10,0, und insbesondere in Mengen von 0,1 bis 5,0 Gew.-% - bezogen auf das eingesetzte Keton – in der Polykondensationsmischung eingesetzt.

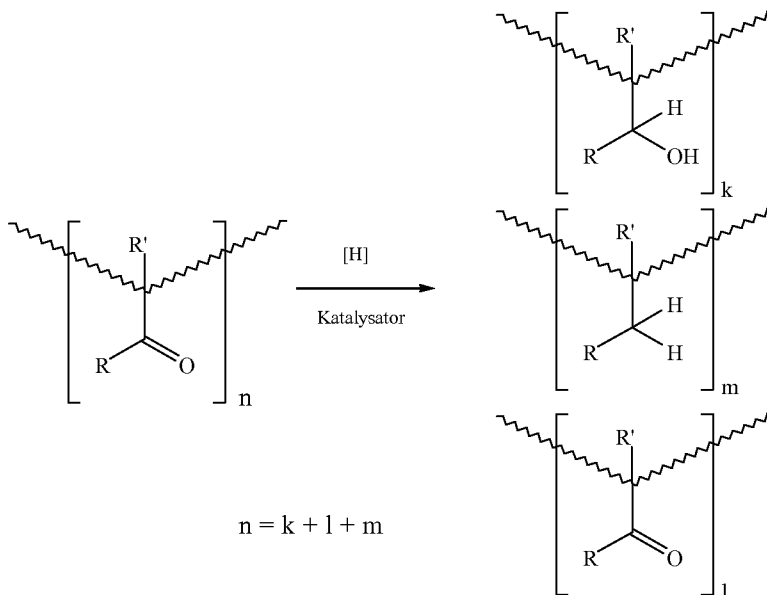
Besonders bevorzugte Ausführungsform

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird zunächst das carbonylgruppenhaltige Grundharz I. hergestellt. Hierzu werden 10 mol Keton in einer 50 bis 90%igen methanolischen Lösung, 0 bis 5 Massen-% eines Phasentransferkatalysators und 1 bis 5 mol einer wässrigen Formaldehydlösung vorgelegt und unter Rühren homogenisiert. Sodann erfolgt unter Rühren die Zugabe von 0,1 bis 5 mol einer wässrigen Natronlaugelösung. Bei 70 bis 115 °C erfolgt dann unter Rühren die Zugabe von 4 bis 10 mol einer wässrigen Formaldehydlösung über 30 bis 120 min. Der Rührer wird nach weiteren 0,5 bis 5 h Rühren bei Rückflusstemperatur abgestellt. Optional können nach etwa einem Drittel der Laufzeit weitere 0,1 bis 1 mol einer wässrigen Formaldehydlösung zugegeben werden. Die wässrige Phase wird von der Harzphase separiert. Das Rohprodukt wird mit Wasser unter Verwendung einer organischen Säure solange gewaschen, bis eine Schmelzprobe des Harzes klar erscheint. Dann wird das Harz durch Destillation getrocknet.

Verfahren zur Herstellung der erfindungswesentlichen Harze A) gemäß

Verfahrensschritt II.

Die Harze aus Keton und Aldehyd werden in Gegenwart eines Katalysators mit Wasserstoff hydriert. Dabei werden die Carbonylgruppen des Keton-Aldehydharzes in eine sekundäre Hydroxygruppe umgewandelt. Je nach Reaktionsbedingungen kann ein Teil der Hydroxygruppen abgespalten werden, so dass Methylengruppen resultieren. Die Reaktionsbedingungen werden so gewählt, dass der Anteil nicht reduzierter Carbonylgruppen gering ist. Zur Veranschaulichung dient folgendes vereinfachtes Schema:



Als Katalysatoren können prinzipiell alle Verbindungen eingesetzt werden, die die Hydrierung von Carbonylgruppen sowie die Hydrierung freien Formaldehyds zu Methanol mit Wasserstoff katalysieren. Es können homogene oder heterogene Katalysatoren eingesetzt werden, besonders bevorzugt sind heterogene Katalysatoren.

Um die erfindungsgemäßen formaldehydfreien Produkte zu erhalten, haben sich insbesondere Metallkatalysatoren ausgewählt aus Nickel, Kupfer, Kupfer-Chrom, Palladium, Platin, Ruthenium und Rhodium allein oder in Mischung als geeignet

erwiesen, besonders bevorzugt sind Nickel-, Kupfer-Chrom und Rutheniumkatalysatoren.

Zur Erhöhung der Aktivität, Selektivität und/oder Standzeit können die Katalysatoren zusätzlich Dotiermetalle oder andere Modifizierungsmittel enthalten. Typische Dotiermetalle sind z. B. Mo, Fe, Ag, Cr, Ni, V, Ga, In, Bi, Ti, Zr und Mn sowie die seltenen Erden. Typische Modifizierungsmittel sind z. B. solche, mit denen die Säure-Base-Eigenschaften der Katalysatoren beeinflusst werden können, wie z. B. Alkali- und Erdalkalimetalle bzw. deren Verbindungen sowie Phosphorsäure oder Schwefelsäure sowie deren Verbindungen. Die Katalysatoren können in Form von Pulvern oder Formkörpern, wie z. B. Extrudaten oder gepressten Pulvern, eingesetzt werden. Es können Vollkontakte, Raney-Typ-Katalysatoren oder Trägerkatalysatoren zur Anwendung kommen. Bevorzugt sind Raney-Typ und Trägerkatalysatoren. Geeignete Trägermaterialien sind z. B. Kieselgur, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Alumosilikate, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Aluminium-Silicium-Mischoxide, Magnesiumoxid und Aktivkohle. Das Aktivmetall kann in dem Fachmann bekannter Weise auf das Trägermaterial aufgebracht werden, wie z. B. durch Imprägnierung, Aufsprühen oder Fällung. Je nach Art der Katalysatorherstellung sind weitere, dem Fachmann bekannte Präparationsschritte notwendig, wie z. B. Trocknung, Calcinierung, Formgebung und Aktivierung. Zur Formgebung können optional weitere Hilfsstoffe wie z. B. Graphit oder Magnesiumstearat zugesetzt werden.

Die katalytische Hydrierung kann in der Schmelze, in Lösung eines geeigneten Lösemittels oder dem Hydrierprodukt selbst als „Lösungsmittel“ erfolgen. Das gegebenenfalls verwendete Lösemittel kann, falls gewünscht, nach beendeter Reaktion abgetrennt werden. Das abgetrennte Lösemittel kann in den Prozess zurückgeführt werden, wobei je nach verwendetem Lösungsmittel zusätzliche Reinigungsschritte zur vollständigen oder teilweisen Entfernung von leichter oder schwerer flüchtigen Nebenprodukten, wie z. B. Methanol und Wasser, notwendig sein können. Geeignete Lösemittel sind solche, in denen sich sowohl das Edukt als auch das Produkt in ausreichender Menge lösen, und die sich unter den gewählten Hydrierbedingungen

inert verhalten. Dies sind z. B. Alkohole, bevorzugt n- und i-Butanol, cyclische Ether, bevorzugt Tetrahydrofuran und Dioxan, Alkylether, Aromaten, wie z. B. Xylol und Ester, wie z. B. Ethyl- und Butylacetat. Es sind auch Mischungen dieser Lösungsmittel möglich. Die Konzentration des Harzes im Lösungsmittel kann zwischen 1 und 99 % variiert werden, bevorzugt zwischen 10 und 50 %.

Um hohe Umsätze bei möglichst geringen Verweilzeiten im Reaktor zu erzielen, sind relativ hohe Drücke vorteilhaft. Der Gesamtdruck im Reaktor liegt zwischen 50 und 350 bar, bevorzugt 100 bis 300 bar. Die optimale Hydriertemperatur ist vom verwendeten Hydrierkatalysator abhängig. So sind für Rhodiumkatalysatoren bereits Temperaturen von 40 bis 75 °C, bevorzugt von 40 bis 60 °C ausreichend, wohingegen mit Cu- oder Cu/Cr-Katalysatoren höhere Temperaturen notwendig sind, die typischerweise zwischen 100 und 140 °C liegen.

Die Hydrierung zu den erfindungsgemäßen Harzen kann in diskontinuierlicher oder kontinuierlicher Fahrweise erfolgen. Es ist auch eine halbkontinuierliche Fahrweise möglich, bei der in einem Satzreaktor kontinuierlich Harz und/oder Lösungsmittel zugefahren wird, und/oder kontinuierlich ein oder mehrere Reaktionsprodukte und/oder Lösungsmittel entfernt werden.

Die Katalysatorbelastung beträgt 0,05 bis 4 t Harz pro Kubikmeter Katalysator und Stunde, bevorzugt 0,1 bis 2 t Harz pro Kubikmeter Katalysator und Stunde.

Zur Steuerung des Temperaturverlaufs im Reaktor und insbesondere zur Begrenzung der maximalen Temperatur sind verschiedene, dem Fachmann bekannte Methoden, geeignet. So kann z. B. bei ausreichend kleinen Harzkonzentrationen vollständig ohne zusätzliche Reaktorkühlung gearbeitet werden, wobei das Reaktionsmedium die freiwerdende Energie vollständig aufnimmt und dadurch konvektiv aus dem Reaktor heraus führt. Geeignet sind weiterhin zum Beispiel Hordenreaktoren mit Zwischenkühlung, die Verwendung von Wasserstoffkreisläufen mit Gaskühlung, die Rückführung eines Teils des gekühlten Produktes (Kreislaufreaktor) und die Verwendung von externen Kühlmittelkreisläufen, insbesondere bei Rohrbündelreaktoren.

Bevorzugte Ausführungsform zur Herstellung der erfindungswesentlichen, carbonylhydrierten Harze A), Verfahrensschritt II.

Zur Hydrierung (Verfahrensschritt II) des hergestellten carbonylgruppenhaltigen Harzes I wird in kontinuierlichen Festbettreaktoren gearbeitet. Besonders geeignet für die Herstellung der erfindungsgemäßen Harze sind Schachtöfen und Rohrbündel, die bevorzugt in Rieselbettfahrweise betrieben werden. Dabei werden Wasserstoff und das zu hydrierende Harz, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel gelöst, am Kopf des Reaktors auf die Katalysatorschüttung gegeben. Alternativ kann der Wasserstoff auch im Gegenstrom von unten nach oben geführt werden. Das gegebenenfalls enthaltene Lösemittel kann – falls erwünscht – anschließend abgetrennt werden.

Komponente B)

Die erfindungswesentlichen Bindemittel B) werden in Mengen von 20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt von 30 bis 75 Gew.-% eingesetzt.

Bevorzugt werden Bindemittel B), aus der Gruppe der Polyurethane, Polyacrylate, Polyether, gesättigte und/oder ungesättigte Polyester und Copolyester, Alkydharze, Polyamide, Casein, Polyharnstoffe, Derivate der Cellulose wie z. B. Cellulosenitrat, Celluloseether und/oder Celluloseacetobutyrate, Polyvinylalkohole und Derivate, Polyvinylacetate, Polyvinylpyrrolidone, (Cyclo)Kautschuke, Naturharze, Kohlenwasserstoffharze wie z. B. Cumaron-, Inden-, Cyclopentadienharze, Terpenharze, Maleinat-harze, Phenolharze, Phenol-Aldehydharze, Harnstoff-Aldehydharze, Keton-Aldehydharze, Ketonharze, Aminoplaste (z. B. Melamin-, Benzoguanaminharze), Polyolefine, acrylierte Polyester, acrylierte Polyether, acrylierte Epoxidharze, Urethanacrylate, Epoxidharze, Resole, Kolophoniumharze, Resinate, Kieselsäureester und Alkalisilikate (z. B. Wasserglas) und/oder Silikonharze und/oder chlor- und/oder fluorhaltigen Polymere wie z. B. Polyvinylchlorid und seinen Derivaten, Chlorkautschuke, chlorierten Polyester, PVDF eingesetzt. Es können auch Mischungen eingesetzt werden. Die Bindemittel können fremd- und/oder selbstvernetzend sein, lufttrocknend (physikalisch trocknend) und/oder oxidativ härtend sein. Bevorzugt sind als Komponente B) Poly-

urethane, Polyacrylate, Polyether, gesättigte und/oder ungesättigte Polyester und Copolyester, Alkydharze, Polyharnstoffe, Derivate der Cellulose wie z. B. Cellulose-nitrat, Celluloseether und/oder Celluloseacetobutyrate, Polyvinylalkohole und Derivate, Polyvinylacetate, Polyvinylpyrolidone, Naturharze, Kohlenwasserstoffharze wie z. B. Cumaron-, Inden-, Cyclopentadienharze, Terpenharze, Maleinatharze, Phenolharze, Phenol-Aldehydharze, Harnstoff-Aldehydharze, Keton-Aldehydharze, Ketonharze, Aminoplaste (z. B. Melamin-, Benzoguanaminharze), Resole, Kolophoniumharze, Resinate enthalten.

Die Bindemittel können in organischen Lösemitteln aber auch in Reaktivverdünnern löslich sein und/oder in Wasser löslich, misch- bzw. dispergierbar.

Grundsätzlich geeignet sind alle Bindemittel, die in Druckfarbenindustrie verwendet werden.

Komponente C)

Die ggf. enthaltene Komponente C) wird in Mengen von 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 40 Gew.-% eingesetzt. Grundsätzlich geeignet sind alle Farbmittel und/oder Füllstoffe, die in der Druckfarbenindustrie verwendet werden. Ausgewählt werden sie nach coloristischen Aspekten und Anforderungen wie z. B. Farbton, Farbstärke, Helligkeit, Sättigung, Transparenz, Deckvermögen, Lichtechtheit, Ausblutechtheit, Verträglichkeit usw. sowie nach mechanischen Aspekten und Anforderungen wie z. B. Härte, Elastizität, usw.

Es werden anorganische Pigmente und Füllstoffe wie z. B. Miloriblaufarbstoff, Titandioxid, Eisenoxide, Metallpigmente (z. B. Spinell, Bismutvanadat, Nickeltitan, Chromoxid), Pigmentruße sowie Carbonate, wie z. B. Kreide, Kalksteinmehl, Calcit, Dolomit, Bariumcarbonat, Sulfate, wie z. B. Baryt, Blanc fixe, Calciumsulfate, Silicate, wie z. B. Talk, Pyrophyllit, Chlorit, Glimmer, Kaolin, Schiefermehl, Feldspalte, gefällte Ca-, Al-, Ca/Al-, Na/Al-Silicate, Kieselsäuren, wie z. B. Quarz, Quarzglas, Cristobalit, Kieselgur, gefällte und/oder pyrogene Kieselsäure, Glasmehl und Oxide, wie z. B. Magnesium-

und Aluminiumoxide und -hydroxide sowie organische Pigmente wie z. B. Isoindolin-, Azo-, Chinacridon-, Perylen, Dioxazin, Phthalocyanin-Pigmente verwendet. Außerdem können Metalleffektpigmente wie z. B. Aluminium-, Kupfer-, Kupfer/Zink- und Zink-Pigmente, feuergefärbte Bronzen, Eisenoxid-Aluminium-Pigmente, Interferenz- bzw. Perlglanzeffektpigmente wie z. B. Metalloxid-Glimmer-Pigmente, Bismutoxidchlorid, basisches Bleicarbonat, Fischsilber oder mikronisiertes Titandioxid, blättchenförmiger Graphit, blättchenförmiges Eisenoxid, Mehrschicht-Effektpigmente aus PVD-Filmen bzw. nach dem CVD-Verfahren hergestellt (Chemical Vapor Deposition) sowie Flüssigkristall-(Polymer)-Pigmente verwendet werden. Darüber hinaus kommen Farbstoffe zum Einsatz. Eine Aufstellung verwendeter Pigmente, Füllstoffe und/oder Farbstoffe ist in „Römpf Lexikon, Lacke und Druckfarben, Herausgeber Dr. Ulrich Zorll, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998“ oder „Pigment- und Füllstofftabellen, Herausgeber Olaf Lückert, Vincentz Verlag, Hannover, 2002“ gegeben.

Komponente D)

Die erfindungswesentliche Komponente D) wird in Mengen von 5 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 45 Gew.-% eingesetzt.

Als Komponente D) geeignet sind Hilfs- und Zusatzstoffe wie zum Beispiel Inhibitoren, organische Lösemittel, Wasser, grenzflächenaktive Substanzen, Sauerstoff- und/oder Radikalfänger, Katalysatoren, Lichtschutzmittel, Farbaufheller, Photosensibilisatoren und -initiatoren, Additive zur Beeinflussung rheologischer Eigenschaften wie z. B. Thixotropiermittel und/oder Eindickungsmittel, Verlaufmittel, Hautverhinderungsmittel, Entschäumer und Entlüfter, Antistatika, Gleitmittel, Netz- und Dispergiermittel, Vernetzer wie z. B. Melamin-Formaldehydharze, blockierte und/oder nicht blockierte (Poly)Isocyanate, (Poly)Amine und/oder (Poly)Carbonsäuren, Konservierungsmittel wie z. B. auch Fungizide und/oder Biozide, thermoplastische Additive, Weichmacher, Mattierungsmittel, Brandschutzmittel, interne Trennmittel und/oder Treibmittel.

Als Lösemittel geeignet sind solche, die in der Druckfarbenindustrie verwendet werden. Bevorzugt werden z. B. Alkohole, Acetate, Ketone, Ether, Glykolether, Aliphaten, Aromaten, allein oder in Mischung. Es können aber auch so genannte

Reaktivverdünner verwendet werden, die in strahlenhärtenden Beschichtungsstoffen üblicherweise Anwendung finden wie z. B. mono- di-, oder höherfunktionelle Acrylatmonomere, die auch alkoxyliert sein können, und/oder Vinylether.

Herstellung der Druckfarbenzusammensetzungen aus den Komponenten A) bis D):

Die Herstellung der Druckfarbenzusammensetzungen erfolgt durch intensives Mischen der Komponenten bei Temperaturen von 20 bis 80 °C („Lehrbuch der Lacktechnologie“, Th. Brock, M. Groteklaes, P. Mischke, Hrsg. V. Zorll, Vincentz Verlag, Hannover, 1998, Seite 229 ff.).

Nicht flüssige Komponenten werden gegebenenfalls vor dem Mischen zuerst in geeigneten Lösemitteln oder Wasser in Lösung gebracht, anschließend werden die restlichen Komponenten unter Rühren zugefügt. Im Falle von z. B. Pigmenten und/oder Füllstoffen erfolgt eine Dispergierung unter Verwendung geeigneter Aggregate wie z. B. Dreiwalzen, Perlmühlen, Kugelmühlen o. ä..

Der Formaldehydgehalt der Druckfarbenzusammensetzungen liegt unter 100 ppm, bevorzugt unter 50 ppm und besonders bevorzugt unterhalb von 10 ppm.

Verwendet werden die Druckfarbenzusammensetzungen für das Bedrucken unterschiedlicher Substrate, wie z. B. Folien aus Kunststoffen und/oder Verbundstoffen wie z. B. aluminiumkaschierten Folien, Textilien, Fasern, Gewebematerialien, Leder, Metallen, Pappe, Papier, Karton, Glas, Papierlaminaten und/oder synthetischen Materialien, wie z. B. Kunstledern, usw., wobei die Beschichtung weitestgehend frei von Formaldehyd ist. Geeignet sind die Druckfarbenzusammensetzungen für alle üblichen Druckmethoden, wie z. B. Offsetdruck, Flexodruck, Siebdruck, Tiefdruck, Tampondruck, Ink-jet Tintendruck oder Tonerdruck.

Die erfindungsgemäßen Druckfarbenzusammensetzungen zeichnen sich durch eine besonders hohe Antrocknungsgeschwindigkeit, Kratz- und Wasserfestigkeit aus.

Die Filme besitzen einen hohen Glanz und einen geringen Glanzschleier, eine hohe Farbstabilität sowie eine sehr hohe Hitze- und Lichtbeständigkeit.

Die getrockneten, gehärteten bzw. vernetzten Filme besitzen gute Haftungseigenschaften auf darunter liegenden Beschichtungen; auch ist die Zwischenschichthaftung zu darüber liegenden Schichten positiv beeinflusst.

Die beanspruchten Druckfarbenzusammensetzungen weisen auf den verwendeten Substraten einen einwandfreien Verlauf auf und sind frei von Oberflächenstörungen, wie zum Beispiel Kratern und Benetzungsstörungen.

Je nach Druckverfahren werden die Viskositäten der Druckfarbenzusammensetzungen eingestellt. Bei gegebener Lösungsviskosität besitzen die beanspruchten Druckfarbenzusammensetzungen einen nicht flüchtigen Anteil von 10 % bis 100 Gew.-%, bevorzugt von 30 % bis 100 %.

Gegenstand der Erfindung sind auch die mit den Druckfarbenzusammensetzungen bearbeiteten Gegenstände.

Die folgenden Beispiele sollen die gemachte Erfindung weiter erläutern aber nicht ihren Anwendungsbereich beschränken:

Beispiele

Analytische Methoden

Bestimmung des Gehaltes an freiem Formaldehyd

Der Formaldehydgehalt wird nach der Lutidin-Methode mittels HPLC ermittelt (Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 64 LFGB K 84.00 7(EG): „Nachweis und quantitative Bestimmung des freien Formaldehyds“)

Gerät: HPLC-System mit zwei isokratischen Pumpen, thermostatisiertem Reaktor, variablem UV/VIS-Detektor und Auswerteeinheit, z. B. Hewlett-Packard HP 1100 mit PC-gestützter Auswertesoftware ChemStation.

Stationäre Phase C18-reversed-phase, 5 µm, 250 x 4,0 mm

Mobile Phase Milli-Q-Wasser

Injektionsvolumen 20 µl

Nachsäulenderivatisierung Acetylaceton-Lösung

Fluss 1,0 ml/min

Detektion UV-Detektion bei 420 nm

Probenvorbereitung 250 mg in 3 ml THF lösen und mit Wasser auf 25 ml auffüllen

Kalibrierlösung 100 mg Formaldehyd-Lösung/100 ml Wasser

1:1000 Verdünnung in Wasser

Auswertung gegen externen Standard

Bestimmung der Hydroxylzahl

Die Bestimmung der OH-Zahl der erfindungswesentlichen Komponente A) erfolgt in Anlehnung an die DIN 53240-2 „Bestimmung der Hydroxylzahl“. Hierbei ist darauf zu achten, dass eine Acetylierungszeit von 3 h exakt eingehalten wird.

Bestimmung der Carbonylzahl

Die Bestimmung der Carbonylzahl der erfindungswesentlichen Komponente A) erfolgt FT-IR-spektroskopisch nach Kalibrierung mit 2-Ethylhexanon in THF in einer NaCl-Küvette.

Bestimmung des Gehaltes nicht flüchtiger Anteile (nfA)

Der Gehalt nicht flüchtiger Anteile wird als Mittelwert aus einer Doppelbestimmung angegeben. In ein gereinigtes Aluminium-Schälchen (Taramasse m_1) werden auf einer Analysenwaage ca. 2 g der Probe (Druckfarbe) eingewogen (Masse m_2 der Substanz). Anschließend gibt man das Aluminium-Schälchen über 2 h bei 150 °C in einen Umluft-

Wärmeschrank. Das Schälchen wird auf Raumtemperatur abgekühlt und auf 0,1 mg genau zurückgewogen (m_3).

Der nicht flüchtige Anteil (nfA) wird nach folgender Gleichung errechnet:

$$nfA = \frac{m_3 - m_1}{m_2} \cdot 100 \text{ [Masse-\%]}$$

Bestimmung der Farbzahl nach Gardner vor und nach thermischer Belastung

Die Bestimmung der Farbzahl nach Gardner der erfindungswesentlichen Komponente A) erfolgt in 50%iger Lösung des Harzes in Ethylacetat in Anlehnung an DIN ISO 4630.

Ebenfalls wird auf diese Weise die Farbzahl nach thermischer Belastung der erfindungswesentlichen Komponente A) ermittelt. Hierzu werden 5 g des Harzes A) zunächst 24 h bei 150 °C in Luftatmosphäre gelagert. Sodann erfolgt die Bestimmung der Farbzahl nach Gardner in 50%iger Lösung des thermisch belasteten Harzes in Ethylacetat in Anlehnung an DIN ISO 4630.

Bestimmung der Lösungsviskosität

Die Bestimmung der Lösungsviskosität der Druckfarbe erfolgt nach der DIN EN ISO 3219. Die Messung der Viskosität erfolgt bei 20°C mittels Platte/Kegel-Rotationsviskosimeter (1/40s).

Bestimmung der Polydispersität

Es erfolgt die Messung der Molekulargewichtsverteilung der erfindungswesentlichen Komponente A) mittels Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran gegen Polystyrol als Standard. Die Polydispersität (M_w/M_n) berechnet sich aus dem Verhältnis des Gewichtsmittels (M_w) zum Zahlenmittel (M_n).

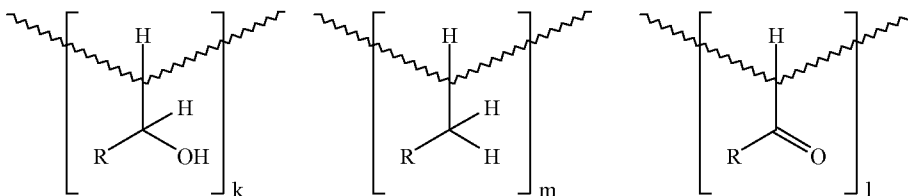
Bestimmung des Schmelzbereiches

Die Bestimmung des Schmelzpunktes/Schmelzbereiches der erfindungswesentlichen Komponente A) erfolgt mit einem Kapillarschmelzpunkt-Messgerät (Büchi B-545) in Anlehnung an die DIN 53181.

Berechnung der Copolymer-Verteilung

Zur Berechnung der Werte für k, l und m der erfindungswesentlichen Komponente A) wird wie folgt verfahren.

Berechnungsbeispiel (zur Veranschaulichung werden ganze Zahlen verwendet):



mit R = Phenyl

Annahmen:

Das Molekulargewicht (M_n) sei 1000 g/mol, die OH-Zahl sei 300 mg KOH/g, die Carbonylzahl sei 10 mg KOH/g.

Aus einer OH-Zahl von 300 mg KOH/g resultieren $(300/56110 \cdot 1000)$ 5,35 OH-Gruppen pro 1000 g/mol. Dies bedeutet, dass **k** = 5,35 beträgt.

Aus einer C=O-Zahl von 10 mg KOH/g resultieren $(10/56110 \cdot 1000)$ 0,18 C=O-Gruppen pro 1000 g/mol. Dies bedeutet, dass **l** = 0,18 beträgt.

Berechnung von **m** : $(1000 \text{ g/mol} - (5,35 \text{ mol} \cdot 134 \text{ g/mol}) - (0,18 \text{ mol} \cdot 132 \text{ g/mol}))/118 \text{ g/mol} = 259 / 118 = 2,2$

Die Summe aus k + m + l ist somit $5,35 + 2,2 + 0,18 = 7,73$

Die folgenden Beispiele sollen die gemachte Erfindung weiter erläutern aber nicht ihren Anwendungsbereich beschränken:

Bestimmung der Vergilbungs-, Licht- und Hitzebeständigkeit

Zur Bestimmung der Vergilbungs-, Licht- und Hitzebeständigkeit wurden die Druckfarben auf Aluminiumplatten aufgetragen und vom Lösemittel befreit.

Sodann wurden die beschichteten Bleche einem Xenon 1200-Test unterzogen bzw. sie wurden 24 h bei 100°C gelagert. Die CIE-Lab-Farbdifferenzen vor und nach Belastung zwischen den Vergleichsfilmen ohne die erfindungswesentliche Komponente A) und dem Film mit der erfindungswesentlichen Komponente A) wurden nach DIN 6174/DIN 5033 mit dem Messgerät x-rite 8200 Spektralfotometer (Messparameter: ohne Glanz/ Blende 12,7mm /Lichtart D65/10°) ermittelt.

Bestimmung der Substratbenetzung und des Verlaufs

Die Bestimmung der Substratbenetzung und des Verlaufs der Druckfarben erfolgt visuell. Eine gute Benetzung ist erreicht, wenn die applizierte Druckfarbe einen geschlossenen Film ohne Fehlstellen wie z. B. Krater ergibt. Ein guter Verlauf ist erreicht, wenn der applizierte, geschlossene Film eine geringe Eigenstruktur (z. B. Orangenhaut, zu tiefes Eindringen in das Substrat bei z. B. Papier, o. ä.) aufweist.

Bestimmung der Haftung

Die Haftung der Beschichtungen wurde mittels Klebebandtest (Tesatest) vor und nach Belastung (s. u. Tropen-/Wasserlagerungstest) untersucht. Die Druckfarbe wird auf das zu untersuchende Substrat appliziert. Dann wird das gegebenenfalls enthaltene Lösemittel entfernt. Nach Trocknung werden die Beschichtungen bei Normalklima bzw. unter Belastung (s. dort) gelagert. Dann wird ein Klebeband aufgeklebt und durch schnelles Abreißen wieder entfernt. Beurteilt wird die Beschädigung der Beschichtung.

Belastungstests / Wasserfestigkeit

Tropentest: Lagerung der applizierten Filme bei 40 °C und 95%iger Luftfeuchtigkeit
Wasserlagerung: DIN EN ISO 2812-2 (Lagerung der Probetafeln bei 40 °C in VE-Wasser)

Bestimmung des Glanzgrades / Glanzschleier

Die Bestimmung erfolgte nach DIN EN ISO 2813.

Antrocknungsgeschwindigkeit

Die Druckfarben werden auf die zu untersuchenden Substrat appliziert. Nach 5 min, 1 h und 24 h wird der Tesatest (s. Haftung) durchgeführt.

Kratzfestigkeit (Fingernageltest)

Der Zeigefinger wird über die Beschichtung gezogen und der Grad der Beschädigung der Beschichtung wird visuell beurteilt.

Beispiele:

Nicht erfindungsgemäße Vergleichsbeispiele

Das Dokument, das den Stand der Technik am besten beschreibt, ist DE 33 34 631 A1. Das hier verwendete Acetophenon/Formaldehydharz wurde gemäß Beispiel 2 der DE 892 974 erhalten.

Beispiel A: Nachstellung des Beispiels 2 der DE 892 974

Zu 1200 g Acetophenon werden nach Zusatz von 240 g 50%iger Kalilauge und 400 g Methanol 1000 g 30%iger Formaldehydlösung im Laufe von 2 h unter starkem Rühren gegeben. Dabei erhöht sich die Temperatur auf 90 °C. Diese Temperatur wird 10 h gehalten. Es wird mit Schwefelsäure angesäuert und das entstandene Kondensationsprodukt mit heißem Wasser gewaschen, geschmolzen und im Vakuum entwässert.

Es werden 1260 g eines gelben Harzes erhalten. Das Harz ist klar und spröde und besitzt einen Schmelzpunkt von 67 °C. Die Farbzahl nach Gardner beträgt 3,8 (50%ig in Ethylacetat). Es ist z. B. in Acetaten wie z. B. Butyl- und Ethylacetat, in Aromaten wie Toluol und Xylol löslich. Es ist unlöslich in Ethanol. Der Formaldehydgehalt liegt bei 255 ppm.

Beispiel B: Nachstellung des Beispiels 3 der DE 33 34 631 A1

Dem Beispiel 3 der DE 33 34 631 A1 entsprechend wurde das aus Beispiel A erhaltene Harz bei 300 bar und 180 °C kontinuierlich in einem Rieselbettreaktor hydriert. Der Reaktor war mit 100 mL Harshaw-Ni-5124-Kontakt (zu beziehen über Engelhard Corp.) gefüllt. Stündlich wurden 50 mL einer 30%igen Lösung des Harzes in i-Butanol zugefahren, wobei der Druck im Reaktor durch Nachführen des verbrauchten Wasserstoffs konstant bei 300 bar gehalten wurde.

Erfindungsgemäße Beispiele**Erfindungsgemäßes Beispiel I)****Herstellung eines Grundharzes für die weitere Hydrierung auf Basis von Acetophenon und Formaldehyd**

1200 g Acetophenon, 220 g Methanol, 0,3 g Benzyltributylammoniumchlorid und 360 g einer 30%igen, wässrigen Formaldehydlösung werden vorgelegt und unter Rühren homogenisiert. Sodann erfolgt unter Rühren die Zugabe von 32 g einer 25%igen, wässrigen Natronlaugelösung. Bei 80 bis 85 °C erfolgt dann unter Rühren die Zugabe von 655 g einer 30%igen, wässrigen Formaldehydlösung über 90 min. Der Rührer wird nach 5 h Rühren bei Rückflusstemperatur abgestellt und die wässrige Phase von der Harzphase separiert. Das Rohprodukt wird mit essigsauerm Wasser gewaschen, bis eine Schmelzprobe des Harzes klar erscheint. Dann wird das Harz durch Destillation getrocknet.

Es werden 1270 g eines leicht gelblichen Harzes erhalten. Das Harz ist klar und spröde und besitzt einen Schmelzpunkt von 72 °C. Die Farbzahl nach Gardner beträgt 0,8 (50%ig in Ethylacetat). Es ist z. B. in Acetaten wie z. B. Butyl- und Ethylacetat, in Aromaten wie Toluol und Xylol löslich. Es ist unlöslich in Ethanol. Der Formaldehydgehalt liegt bei 35 ppm.

Hydrierung des Harzes auf Basis von Acetophenon und Formaldehyd aus Beispiel I) (Herstellung der Komponente A)

Erfindungsgemäßes Beispiel 1:

300 g des Harzes aus Beispiel I) werden unter Erwärmen in 700 g i-Butanol gelöst. Sodann erfolgt die Hydrierung bei 260 bar und 120 °C in einem Autoklaven (Fa. Parr) mit Katalysatorkorb, der mit 100 mL eines Raney-Typ Nickelkatalysators gefüllt ist. Nach 8 h wird die Reaktionsmischung über ein Filter aus dem Reaktor abgelassen.

Erfindungsgemäßes Beispiel 2:

300 g des Harzes aus Beispiel I) werden in 700 g Tetrahydrofuran (Wassergehalt ca. 7 %) gelöst. Sodann erfolgt die Hydrierung bei 260 bar und 120 °C in einem Autoklaven (Fa. Parr) mit Katalysatorkorb, der mit 100 mL eines handelsüblichen Ru-Katalysators (3 % Ru auf Aluminiumoxid) gefüllt ist. Nach 20 h wird die Reaktionsmischung über ein Filter aus dem Reaktor abgelassen.

Erfindungsgemäßes Beispiel 3:

Das Harz aus Beispiel I) wurde unter Erwärmen 30%ig in i-Butanol gelöst. Die Hydrierung erfolgt in einem kontinuierlich betriebenen Festbettreaktor, der mit 400 mL eines handelsüblichen, silikagetragerten Kupfer-Chrom-Kontaktes gefüllt ist. Bei 300 bar und 130 °C werden stündlich 500 mL der Reaktionsmischung von oben nach unten durch den Reaktor gefahren (Rieselfahrweise). Der Druck wird durch Nachführen von Wasserstoff konstant gehalten.

Erfindungsgemäßes Beispiel 4:

Das Harz aus Beispiel I) wurde unter Erwärmen 30%ig in i-Butanol gelöst. Die Hydrierung erfolgt in einem kontinuierlich betriebenen Festbettreaktor, der mit 400 mL eines handelsüblichen, Raney-Typ Nickelkatalysators gefüllt ist. Bei 300 bar und 130 °C werden stündlich 400 mL der Reaktionsmischung von oben nach unten durch

den Reaktor gefahren (Rieselfahrweise). Der Druck wird durch Nachführen von Wasserstoff konstant gehalten.

Die Harzlösungen aus den Beispielen 1 bis 4 und dem Vergleichsbeispiel B werden im Vakuum vom Lösemittel befreit. Die Eigenschaften der resultierenden Harze sind in Tabelle 1. aufgeführt.

Tabelle 1.: Eigenschaften der hydrierten Harze nach den Beispielen 1 bis 4

	Vgl.-Bsp. B	Harz 1	Harz 2	Harz 3	Harz 4
Gehalt an freiem Formaldehyd [ppm]	6,0	1,2	1,1	< 1	1,3
Carbonylzahl [mg KOH/g]	24,3	14,9	5,8	2,5	5,2
Hydroxylzahl [mg KOH/g]	210	295	315	335	317
Schmelzpunkt [°C]	92	109	114	124	118
Farbzahl nach Gardner (50 % in Ethylacetat)	2,2	0,4	0,2	0,1	0,1
Farbzahl nach Gardner (nach thermischer Belastung über 24 h bei 150 °C; 50 % in Ethylacetat)	3,1	0,6	0,3	0,2	0,2
Viskosität (40%ig in Phenoxyethanol)	6.800	6.600	7.300	8.600	7.900
Mn (GPC gegen PS)	910	980	1000	1070	1040
Mw (GPC gegen PS)	1570	1490	1430	1550	1530
Polydispersität	1,73	1,52	1,43	1,45	1,47
k	3,4	5,2	5,6	6,4	5,9
l	0,4	0,3	0,1	0,1	0,1
m	3,4	2,2	1,2	1,8	2,0
k + l + m	7,2	7,6	7,7	8,2	8,0

Alle Harze sind in üblichen Lacklösemitteln löslich. Im Gegensatz zu dem Grundharz aus Beispiel I) sind die Harze nunmehr löslich in polaren Lösemitteln wie Alkoholen.

Beispielsweise sind die Harze löslich in Ethanol, Dichlormethan, Ethylacetat, Butylacetat, Isopropanol, Aceton und Diethylether.

Die erfindungsgemäßen Harze 1 bis 4 besitzen im Vergleich zu dem nichterfindungsgemäßen Harz nach Beispiel B einen geringeren Gehalt an freiem Formaldehyd. Entsprechend der geringeren Carbonylzahl sind die Farbzahl und die Farbzahl nach thermischer Belastung geringer. Obwohl diese Harze um bis zu 35 % höhere Schmelzpunkte besitzen als das nichterfindungsgemäße Harz nach Beispiel B, ist die Viskosität in vergleichbarer Größenordnung zu dem Harz nach Beispiel B. Dies kann gegebenenfalls mit der höheren Polydispersität des nichterfindungsgemäßen Harzes erklärt werden.

Die Harze der Beispiele 1 – 4 sind in Ethanol in jedem Verhältnis löslich. Im Gegensatz dazu, ist das Harz aus dem Vergleichsbeispiel nicht mehr einwandfrei löslich in Ethanol bei Konzentrationen unter 10 % Feststoff.

Anwendungsbeispiel: Auf Nitrocellulose basierende Flexodruckfarbe

Die in der nachfolgenden Tabelle dargestellten Komponenten wurden zu einer schwarzen Flexodruckfarbe verarbeitet. Dazu wurden Nitrocellulose, Vestinol 9 und Nuosperse FX 9085 in dem Lösemittelgemisch unter Rühren gelöst. Nach Zugabe des Schwarzpigments Spezienschwarz 4 wurde durch Dispergierung eine Pigmentpräparation hergestellt. Anschließend wurden der Pigmentpräparation die Harze nach Vergleichsbeispiel B, bzw. Beispiel 2 und 3 unter Rühren zugefügt und mit 550 g eines Lösemittelgemisches aus Ethylacetat und Ethanol (1 : 1) auf eine Viskosität bei 23°C von 18 s im DIN 4 mm-Becher eingestellt.

Komponente	Nullprobe V1	Vergleichs-Beispiel V2	Beispiel A1	Beispiel A2
Nitrocellulose, Normtyp 30 A, 65 % in Ethanol	157,0	157,0	157,0	157,0
VESTINOL [®] 9	68,0	68,0	68,0	68,0
Spezialschwarz 4	136,0	136,0	136,0	136,0
Nuosperse [®] FX 9085	10,0	10,0	10,0	10,0
Ethylacetat	271,0	271,0	271,0	271,0
Ethanol	70,0	70,0	70,0	70,0
Methoxypropanol	84,0	84,0	84,0	84,0
Hinzufügen von 2 mm Glasperlen, Dispergierung in der Perlmühle für 45 min bei 2500 U/min				
Harz nach Vgl.-Beispiel B		204,0		
Harz nach Beispiel 2			204,0	
Harz nach Beispiel 3				204,0
Summe	796	1000	1000	1000

Beispiele für Bezugsquellen:

Nitrocellulose, Normtyp 30 A	Hagedorn
VESTINOL [®] 9	Degussa
Spezialschwarz 4	Degussa
Nuosperse [®] FX 9085	Elementis

Testmethode	Nullprobe V1	Vergleichs-Beispiel V2	Beispiel A1	Beispiel A2
Gehalt an freiem Formaldehyd [ppm]	<10	<10	<10	<10
Gehalt nicht flüchtiger Anteile	18,9	22,6	23,1	22,9
Lösungviskosität [sec, DIN 4 mm-Becher]	24	20	17	18

Antrocknungsgeschwindigkeit

Zur Beurteilung der Antrocknungsgeschwindigkeit wurden die Druckfarben auf vorbehandelter OPP-Folien mit einer Schichtdicke von ca. 3 µm appliziert. Nach 5 min, 1 h und 24 h wurde die Tesahaftung überprüft.

Zeit	Nullprobe V1	Vergleichs-Beispiel V2	Beispiel A1	Beispiel A2
5 min	6	5	1	1
1 h	6	3	1	1
24 h	6	1-2	1	1

1 sehr gut, 6 ungenügend

Ohne den Zusatz eines hydrierten Keton-Aldehydharzes ist die Haftung stets schlecht (V1). Die Verwendung des Vergleichsharzes B in der Formulierung V2 führt zu besseren Ergebnissen; jedoch wird eine gute Haftung erst nach 24 h erreicht, was gegebenenfalls auf den geringen Schmelzpunkt des Harzes aus V2 zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu besitzen die Druckfarben nach den erfindungsgemäßen Beispielen A1 und A2 sogar nach 5 min sehr gute Werte. Damit ist gezeigt, dass die erfindungsgemäßen Harze die Antrocknungsgeschwindigkeit verbessern.

Bestimmung der Haftung

Die jeweilige Druckfarbe wurde auf das zu untersuchende Substrat mit einem 6 µm Rakel appliziert. Dann wurde die Haftung der Druckfarben nach verschiedenen Zeiten mittels Tesatest überprüft.

OPP-Folie (vorbehandelt)

Zeit	Nullprobe V1	Vergleichs-Beispiel V2	Beispiel A1	Beispiel A2
5 min	6	5	1	1
1 h	6	3	1	1
24 h	6	2	1	1

1 sehr gut, 6 ungenügend

Polyesterfolie (vorbehandelt)

Zeit	Nullprobe V1	Vergleichs-Beispiel V2	Beispiel A1	Beispiel A2
5 min	6	4	1	2
1 h	6	2	1	1
24 h	6	2	1	1

1 sehr gut, 6 ungenügend

Man erkennt, dass die Haftung der Druckfarbe sowohl auf OPP-Folie als auch auf Polyesterfolie nur durch die erfindungsgemäßen Harze sehr gut ist.

Außerdem wurde die Haftung nach Lagerung der applizierten Filme über 24 h bei Normalklima und anschließender Lagerung bei 40 °C und 95%iger Luftfeuchtigkeit (Tropentest) über 24 h überprüft:

OPP-Folie (vorbehandelt)

Nullprobe V1	Vergleichs-Beispiel V2	Beispiel A1	Beispiel A2
6	3	2	1-2

1 sehr gut, 6 ungenügend

Polyesterfolie (vorbehandelt)

Nullprobe V1	Vergleichs-Beispiel V2	Beispiel A1	Beispiel A2
6	2-3	1-2	2

1 sehr gut, 6 ungenügend

Auch hier werden nur durch die erfindungsgemäßen Harze sehr gute Resultate erzielt. Außerdem wurde die Haftung der applizierten Filme nach 20 minütiger Wasserlagerung durch Reiben der aufeinander gelegten beschichteten Folien (sogenannter Nassribbeltest) überprüft:

OPP-Folie (vorbehandelt)

Nullprobe V1	Vergleichs-Beispiel V2	Beispiel A1	Beispiel A2
6	4	2-3	2

1 sehr gut, 6 ungenügend

Polyesterfolie (vorbehandelt)

Nullprobe V1	Vergleichs-Beispiel V2	Beispiel A1	Beispiel A2
6	3	2	1-2

1 sehr gut, 6 ungenügend

Insgesamt ist festzuhalten, dass ohne den Zusatz eines hydrierten Keton-Aldehydharzes ist die Haftung stets schlecht ist (V1). Die Verwendung des Vergleichsharzes B in der Formulierung V2 führt zu besseren Ergebnissen. Die besten Resultate werden durch die Druckfarben mit den Harzen aus den erfindungsgemäßen Beispielen A1 und A2 erhalten. Damit ist gezeigt, dass die erfindungswesentlichen Harze die Haftung auch unter kritischen Bedingungen verbessern.

Kratzfestigkeit (Fingernageltest)

Zur Bestimmung der Kratzfestigkeit wurden die Druckfarben mit einem 6 µm Rakel auf OPP-Folie appliziert. Nach Lagerung bei Normalklima über 1 und 24 h erfolgte die Messung.

Zeit	Nullprobe V1	Vergleichs-Beispiel V2	Beispiel A1	Beispiel A2
1 h	6	6	4	3
24 h	Film lässt sich abkratzen	3	1-2	1

1: Film ist vollkommen kratzbeständig, 6: Film lässt sich komplett abkratzen

Ohne den Zusatz eines hydrierten Keton-Aldehydharzes ist die Kratzfestigkeit stets schlecht (V1). Die Verwendung des Vergleichsharzes B in der Formulierung V2 führt zu besseren Ergebnissen. Die besten Resultate werden durch die Druckfarben mit den Harzen aus den erfindungsgemäßen Beispielen A1 und A2 erhalten. Damit ist gezeigt, dass die erfindungswesentlichen Harze die Kratzfestigkeit verbessern.

Bestimmung der Vergilbungs-, Licht- und Hitzebeständigkeit

Zur Bestimmung der Vergilbungs-, Licht- und Hitzebeständigkeit wurde eine weiße Farbe aus den Rohstoffen der nachfolgenden Tabelle hergestellt.

Komponente	Nullprobe V3	Vergleichs-Beispiel V4	Beispiel A3	Beispiel A4
Nitrocellulose Normtyp 25 E (65% ig in Ethanol) (20%ig in Ethylacetat)	200	200	200	200
Vestinol [®] 9	10	10	10	10
Kronos [®] 2059	40	40	40	40
Harz nach Vgl.-Beispiel B (50%ig in Ethylacetat)		24		
Harz nach Beispiel 2 (50%ig in Ethylacetat)			24	
Harz nach Beispiel 3 (50%ig in Ethylacetat)				24

Die Farben wurden auf Aluminiumplatten aufgetragen und vom Lösemittel befreit. Sodann wurden die beschichteten Bleche für 24 h einem Xenon 1200-Test unterzogen.

Für die Bestimmung der Hitzebeständigkeit wurden die Proben 24 h bei 100°C gelagert. Die CIE-Lab-Farbdifferenzen vor und nach Belastung zwischen den Vergleichsfilmern ohne die erfindungswesentliche Komponente A) und dem Film mit der erfindungswesentlichen Komponente A) wurden nach DIN 6174/DIN 5033 mit dem Messgerät x-rite 8200 Spektralfotometer (Messparameter: ohne Glanz/ Blende 12,7mm /Lichtart D65/10°) ermittelt.

	Nullprobe V3	Vergleichs-Beispiel V4	Beispiel A3	Beispiel A4
ΔE nach 24 h Xenon 1200-Test	0,1	1,0	0,4	0,3
ΔE nach thermischer Belastung	0,4	1,2	0,5	0,4

Die Verwendung des Vergleichsharzes B in Formulierung V4 führt zu starken Farbtonabweichungen, gegebenenfalls aufgrund der hohen Carbonyl-Zahl. Im

Gegensatz dazu besitzen die Druckfarben nach den erfindungsgemäßen Beispielen A3 und A4 eine sehr gute Stabilität.

Bestimmung des Glanzgrades / Glanzschleier

Zur Bestimmung des Glanzes und des Glanzschleiers (Haze) wurden die weißen Farben auf Basis der Nitrocellulose Normtyp 25 E mit einem 6 µm Rakel auf Aluminiumplatten appliziert. Nach Lagerung bei Normalklima über 24 h erfolgte die Messung.

Zeit	Nullprobe V3	Vergleichs-Beispiel V4	Beispiel A3	Beispiel A4
20°	13	27	35	37
60°	54	70	75	76
Haze	80	55	20	17

Ohne den Zusatz eines hydrierten Keton-Aldehydharzes (V3) ist der Glanz relativ gering und der Haze hoch. Dies ist gegebenenfalls auf eine schlechte Pigmentbenetzung/-stabilisierung durch das Fehlen eines Hartharzes zurückzuführen. Die Verwendung des Vergleichsharzes B in der Formulierung V4 führt zu besseren Ergebnissen; allerdings ist hier ebenfalls der Haze hoch. Die besten Resultate werden durch die Druckfarben mit den Harzen aus den erfindungsgemäßen Beispielen A3 und A4 erhalten. Damit ist gezeigt, dass die erfindungswesentlichen Harze Glanz und Glanzschleier verbessern.

Anwendungsbeispiel auf UV härtenden Drucklack

Die in der Tabelle genannten Komponenten werden unter Rühren zu einem UV-Drucklack verarbeitet.

Komponente	Nullprobe V5	Vergleichs-Beispiel V6	Beispiel A5	Beispiel A6
Ebecryl® 605 (Cytec)	38,0	26,5	26,5	26,5
OTA 480 (Cytec)	27,0	27,0	27,0	27,0
TPGDA	20,5	7,4	7,4	7,4
Tego Rad® 2300 (Evonik Degussa)	0,5	0,4	0,4	0,4
Benzophenon (40%ig in TPGDA)	10,0	10,0	10,0	10,0
Ebecryl P 115 (Cytec)	4,0	4,0	4,0	4,0
Harz nach Vgl.-Beispiel B (35%ig in TPGDA)		24,6		
Harz nach Beispiel 2 (35%ig in TPGDA)			24,6	
Harz nach Beispiel 3 (35%ig in TPGDA)				24,6
Summe	100	100	100	100
Viskosität bei 23°C (mPa s)	189	310	285	295

Bestimmung der Haftung

Der jeweilige Drucklack wurde auf das zu untersuchende Substrat mit einem 6 µm Rakel appliziert. Dann wurde die Haftung der Drucklacke nach verschiedenen Zeiten mittels Tesatest überprüft.

Polyesterfolie (vorbehandelt)

Zeit	Nullprobe V5	Vergleichs-Beispiel V6	Beispiel A5	Beispiel A6
5 min	2	2	1	1
1 h	2	2	1	1
24 h	3	1	1	1

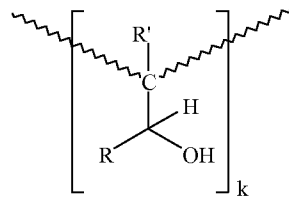
1 sehr gut, 6 ungenügend

Ohne den Zusatz eines hydrierten Keton-Aldehydharzes ist die Haftung nicht optimal (V5). Die Verwendung des Vergleichsharzes B in der Formulierung V6 führt zu besseren Ergebnissen, insbesondere nach Lagerung (Relaxation). Die besten Resultate mit einer hervorragenden Anfangs- und Dauerhaftung werden durch die Druckfarben mit den Harzen aus den erfindungsgemäßen Beispielen A5 und A6

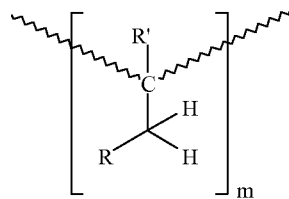
erhalten. Damit ist gezeigt, dass die erfindungswesentlichen Harze die Haftung auch in UV-Drucklacken verbessern.

Patentansprüche:

1. Druckfarbenzusammensetzungen mit einem Gehalt an freiem Formaldehyd unter 100 ppm,
im Wesentlichen enthaltend
- A) 5 bis 75 Gew.-% mindestens eines carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzes auf Basis von Formaldehyd, mit einem Gehalt an freiem Formaldehyd von weniger als 3 ppm, das im Wesentlichen die Strukturelemente gemäß Formel I enthält

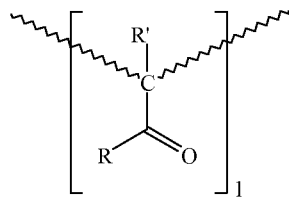


(Ia)



(I-b)

(I)



(I-c)

mit

R = aromatisch mit 6 - 14 Kohlenstoffatomen, (cyclo-)aliphatisch mit 1 - 12 Kohlenstoffatomen,

R' = H, CH₂OH,

k = 2 bis 15, bevorzugt 3 bis 12, besonders bevorzugt 4 bis 12,

m = 0 bis 13, bevorzugt 0 bis 9,

l = 0 bis 2,

wobei die Summe aus $k + l + m$ zwischen 5 und 15 und $k > m$ ist, bevorzugt zwischen 5 und 12 liegt, die drei Strukturelemente alternierend oder statistisch verteilt sein können und wobei die Strukturelemente über CH_2 -Gruppen linear und/oder über CH -Gruppen verzweigend verknüpft sind,

und

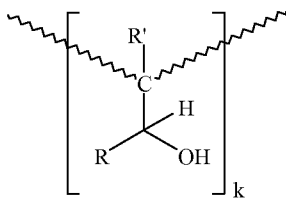
B) 20 bis 90 Gew.-% mindestens eines Bindemittels,
und ggf.

C) 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines Farbmittels und/oder Füllstoffs
und

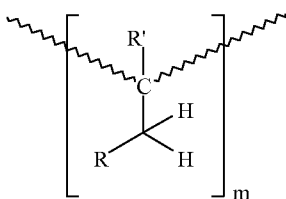
D) 5 bis 75 Gew.-% mindestens eines Zusatzstoffes,
wobei die Summe der Gewichtsangaben von Komponente A) bis D) 100 Gew.-% beträgt.

2. Druckfarbenzusammensetzungen nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die
carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze A),

die im Wesentlichen die Strukturelemente gemäß Formel I enthalten

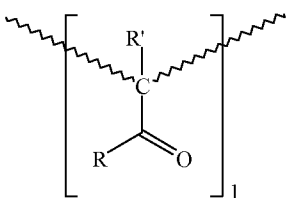


(I-a)



(I-b)

(I)



(I-c)

mit

R = aromatisch mit 6 - 14 Kohlenstoffatomen, (cyclo-)aliphatisch mit 1 - 12

Kohlenstoffatomen,

R' = H, CH₂OH,

k = 2 bis 15, bevorzugt 3 bis 12, besonders bevorzugt 4 bis 12,

m = 0 bis 13, bevorzugt 0 bis 9,

l = 0 bis 2,

wobei die Summe aus k + l + m zwischen 5 und 15 und k > m ist, bevorzugt zwischen 5 und 12 liegt, die drei Strukturelemente alternierend oder statistisch verteilt sein können und wobei die Strukturelemente über CH₂-Gruppen linear und/oder über CH-Gruppen verzweigend verknüpft sind,

erhalten werden durch

- I. die Herstellung der Grundharze durch Kondensation von mindestens einem Keton mit mindestens einem Aldehyd in Gegenwart mindestens eines basischen Katalysators und gegebenenfalls mindestens eines Phasentransferkatalysators, lösemittelfrei oder unter Verwendung eines wassermischbaren organischen Lösemittels,

und anschließender

- II. kontinuierlicher, halb- oder diskontinuierlicher Hydrierung der Carbonylgruppen der Keton-Aldehydharze (A) in der Schmelze oder in Lösung eines geeigneten Lösemittels mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators bei Drücken zwischen 50 und 350 bar, bevorzugt zwischen 100 und 300 bar, besonders bevorzugt zwischen 150 und 300 bar und Temperaturen zwischen 40 und 140 °C, bevorzugt zwischen 50 und 140 °C.
3. Druckfarbenzusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 2, wobei die carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze dadurch gekennzeichnet sind, dass

- der Gehalt an freiem Formaldehyd unter 3 ppm, bevorzugt unter 2,5 ppm, besonders bevorzugt unter 2,0 ppm liegt,
 - die Carbonylzahl zwischen 0 und 100 mg KOH/g, bevorzugt zwischen 0 und 50 mg KOH/g, besonders bevorzugt zwischen 0 und 25 mg KOH/g liegt,
 - die Hydroxylzahl zwischen 50 und 450 mg KOH/g, bevorzugt zwischen 150 und 400 mg KOH/g, besonders bevorzugt zwischen 200 und 375 mg KOH/g liegt,
 - die Farbzahl nach Gardner (50 % in Ethylacetat) unter 1,5, bevorzugt unter 1,0, besonders bevorzugt unter 0,75 liegt,
 - die Farbzahl nach Gardner (50 % in Ethylacetat) nach thermischer Belastung des Harzes (24 h, 150 °C) unter 2,0, bevorzugt unter 1,5, besonders bevorzugt unter 1,0 liegt,
 - die Polydispersität (Mw/Mn) der Harze zwischen 1,35 und 1,6, besonders bevorzugt zwischen 1,4 und 1,58 liegt,
 - die Lösungsviskosität, 40%ig in Phenoxyethanol, zwischen 5000 und 12000 mPa·s, besonders bevorzugt zwischen 6000 und 10000 mPa·s liegt,
 - der Schmelzpunkt/-bereich zwischen 50 und 150 °C, bevorzugt zwischen 75 und 140 °C, besonders bevorzugt zwischen 100 und 130 °C liegt,
 - der Gehalt an nicht flüchtigen Bestandteilen nach Temperung über 24 h bei 150 °C über 97,0 %, bevorzugt über 97,5 % liegt.
4. Druckfarbenzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass zur Herstellung der Keton-Aldehydharze A) α -Methylketone, die in α' -Position zur Carbonylgruppe keine Reaktionsmöglichkeit besitzen oder in α' -Position nur eine geringe Reaktivität aufweisen, verwendet werden.
5. Druckfarbenzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

dass als Ausgangsverbindungen zur Herstellung der Keton-Aldehydharze A) Acetophenon, Derivate des Acetophenons wie z. B. Hydroxyacetophenon, alkylsubstituierte Acetophenonderivate mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen am Phenylring, Methoxyacetophenon, 3,3-Dimethylbutanon, Methylisobutylketon, oder Propiophenon, allein oder in Mischungen, verwendet werden, in Mengen von 70 bis 100 Mol-%, bezogen auf die Ketonkomponente.

6. Druckfarbenzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsverbindungen zur Herstellung der Keton-Aldehydharze A) bis zu 30 mol-%, bevorzugt bis zu 15 mol-% bezogen auf die Ketonkomponente, C-H-acide Ketone ausgewählt aus Aceton, Methylethylketon, Heptanon-2, Pentanon-3, Cyclopentanon, Cyclododecanon, Mischungen aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylcyclopentanon, Cycloheptanon, Cyclooctanon, Cyclohexanon, alle alkylsubstituierten Cyclohexanone mit einem oder mehreren Alkylresten, die insgesamt 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweisen, allein oder in Mischungen, verwendet werden.
7. Druckfarbenzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsverbindungen zur Herstellung der Keton-Aldehydharze A) bis zu 30 mol-%, bevorzugt bis zu 15 mol-% bezogen auf die Ketonkomponente, C-H-acide Ketone verwendet werden, ausgewählt aus Cyclohexanon, Methylethylketon, 2-tert.-Butylcyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon und/oder 3,3,5-Trimethylcyclohexanon.
8. Druckfarbenzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

dass als Ausgangsverbindung zur Herstellung der Keton-Aldehydharze A) Formaldehyd und/oder Formaldehyd-spendende Verbindungen eingesetzt werden.

9. Druckfarbenzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Ausgangsverbindung zur Herstellung der Keton-Aldehydharze A) Formaldehyd und/oder para-Formaldehyd und/oder Trioxan eingesetzt werden.
10. Druckfarbenzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Ausgangsverbindungen zur Herstellung der Keton-Aldehydharze A) zusätzlich zu Formaldehyd Aldehyde ausgewählt aus Acetaldehyd, n-Butyraldehyd, iso-Butyraldehyd, Valerianaldehyd, Dodecanal, allein oder in Mischungen in Anteilen bis zu 75 mol-%, bevorzugt bis zu 50 mol-%, besonders bevorzugt bis zu 25 mol-% bezogen auf die Aldehydkomponente, eingesetzt werden.
11. Druckfarbenzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Ausgangsverbindungen zur Herstellung der Keton-Aldehydharze A) Acetophenon, 3,3-Dimethylbutanon und/oder Methylisobutylketon und gegebenenfalls CH-acide Ketone ausgewählt aus Cyclohexanon, Methylethylketon, 2-tert.-Butylcyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon und 3,3,5-Trimethylcyclohexanon, allein oder in Mischungen, und Formaldehyd eingesetzt werden.
12. Druckfarbenzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

dass das molare Verhältnis zwischen der Keton und der Aldehydkomponente zwischen 1 : 0,25 bis 1 zu 15, bevorzugt zwischen 1 : 0,9 bis 1 : 5 und besonders bevorzugt zwischen 1 : 0,95 bis 1 : 4 liegt.

13. Druckfarbenzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass Bindemittel B), aus der Gruppe der Polyurethane, Polyacrylate, Polyether, gesättigte und/oder ungesättigte Polyester und Copolyester, Alkydharze, Polyamide, Casein, Polyharnstoffe, Derivate der Cellulose, Polyvinylalkohole und Derivate, Polyvinylacetate, Polyvinylpyrolidone, (Cyclo)Kautschuke, Naturharze, Kohlenwasserstoffharze, Terpenharze, Maleinatharze, Phenolharze, Phenol-Aldehydharze, Harnstoff-Aldehydharze, Keton-Aldehydharze, Ketonharze, Aminoplaste, Polyolefine, acrylierte Polyester, acrylierte Polyether, acrylierte Epoxidharze, Urethanacrylate, Epoxidharze, Resole, Kolophoniumharze, Resinate, Kieselsäureester und Alkalisilikate, Silikonharze, fluorhaltigen Polymere, Chlorkautschuke, chlorierten Polyester, PVDF, allein oder in Mischungen, enthalten sind.
14. Druckfarbenzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Bindemittel B) Polyurethane, Polyacrylate, Polyether, gesättigte und/oder ungesättigte Polyester und Copolyester, Alkydharze, Polyharnstoffe, Derivate der Cellulose wie Cellulosenitrat, Celluloseether und/oder Celluloseacetobutyrate, Polyvinylalkohole und Derivate, Polyvinylacetate, Polyvinylpyrolidone, Naturharze, Kohlenwasserstoffharze wie Cumaron-, Inden-, Cyclopentadienharze, Terpenharze, Maleinatharze, Phenolharze, Phenol-Aldehydharze, Harnstoff-Aldehydharze, Keton-Aldehydharze, Ketonharze, Aminoplaste wie Melamin-, Benzoguanaminharze, Resole, Kolophoniumharze, Resinate, allein oder in Mischungen, enthalten sind.

15. Druckfarbenzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente C) anorganische Pigmente und Füllstoffe ausgewählt aus Miloriblauf, Titandioxid, Eisenoxiden, Metallpigmenten, Pigmentrußen, Carbonaten, Sulfaten, Silicaten, Pyrophyllit, Chlorit, Glimmer, Kaolin, Schiefermehl, Feldspalten, gefällten Ca-, Al-, Ca/AL-, Na/Al-Silicaten, Kieselsäuren, Kieselgur, gefällten und/oder pyrogenen Kieselsäuren, Glasmehl, Oxiden, allein oder in Mischungen, enthalten sind.
16. Druckfarbenzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente C) organische Pigmente wie z. B. Isoindolin-, Azo-, Chinacridon-, Perylen, Dioxazin, Phthalocyanin-Pigmente, allein oder in Mischungen, enthalten sind.
17. Druckfarbenzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente D) Inhibitoren, organische Lösemittel, Wasser, grenzflächenaktive Substanzen, Sauerstoff- und/oder Radikalfänger, Katalysatoren, Lichtschutzmittel, Farbaufheller, Photosensibilisatoren und -initiatoren, Additive zur Beeinflussung rheologischer Eigenschaften, Verlaufmittel, Hautverhinderungsmittel, Entschäumer, Entlüfter, Antistatika, Gleitmittel, Netz- und Dispergiermittel, Vernetzer, Konservierungsmittel, Fungizide, Biozide, thermoplastische Additive, Weichmacher, Mattierungsmittel, Brandschutzmittel, interne Trennmittel, oder Treibmittel, allein oder in Mischungen, enthalten sind.

18. Druckfarbenzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als organische Lösemittel der Komponente D) Alkohole, Acetate, Ketone, Ether, Glykolether, Aliphaten, Aromaten, allein oder in Mischungen, enthalten sind.
19. Verfahren zur Herstellung von Druckfarbenzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche durch intensives Mischen der Komponenten bei Temperaturen von 20 bis 80 °C.
20. Verwendung der Druckfarbenzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche 1 bis 19 für das Bedrucken von Folien aus Kunststoffen und/oder Verbundstoffen, aluminiumkaschierten Folien, Textilien, Fasern, Gewebematerialien, Leder, Metallen, Pappe, Papier, Karton, Glas, Papierlaminaten und/oder synthetischen Materialien.
21. Verwendung der Druckfarbenzusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche 1 bis 19 für den Offsetdruck, Flexodruck, Siebdruck, Tiefdruck, Tampondruck, Ink-jet Tintendruck oder Tonerdruck.
22. Gegenstände, bearbeitet mit den Druckfarbenzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 19.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/062423

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C09D11/00 C09D11/10

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)
 C09D

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

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

EPO-Internal, 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	DE 10 2006 000644 A1 (DEGUSSA [DE]) 12 July 2007 (2007-07-12) claims; examples	1-22
X	DE 10 2005 010966 A1 (DEGUSSA [DE]) 14 September 2006 (2006-09-14) claims; examples	1-22
X	DE 10 2005 010964 A1 (DEGUSSA [DE]) 14 September 2006 (2006-09-14) claims; examples	1-22
X	WO 2007/077045 A (DEGUSSA [DE]; GLOECKNER PATRICK [DE]; ALBRECHT EVELYN [DE]; STUETTGEN) 12 July 2007 (2007-07-12) example 4c	1-22
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier 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

5 Dezember 2008

Date of mailing of the international search report

12/12/2008

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

Schmitz, Volker

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/062423

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 10 2006 000649 A1 (DEGUSSA [DE]) 5 July 2007 (2007-07-05) claims; examples	1-22
X	JP 2005 272585 A (TOYO INK MFG CO) 6 October 2005 (2005-10-06) abstract	1-22
X	DE 10 2004 005208 A1 (DEGUSSA [DE]) 11 August 2005 (2005-08-11) claims; examples	1-22
P, X	WO 2008/052831 A (EVONIK DEGUSSE GMBH [DE]; WENNING ANDREAS [DE]; DENKINGER PETER [DE]) 8 May 2008 (2008-05-08) claims; examples	1-22
X	DE 10 2006 009079 A1 (DEGUSSA [DE]) 30 August 2007 (2007-08-30) cited in the application claims; examples	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/062423

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102006000644 A1	12-07-2007	CN 101003609 A WO 2007077044 A1	25-07-2007 12-07-2007
DE 102005010966 A1	14-09-2006	CN 1942538 A WO 2006094847 A1	04-04-2007 14-09-2006
DE 102005010964 A1	14-09-2006	CN 1942543 A WO 2006094849 A1	04-04-2007 14-09-2006
WO 2007077045 A	12-07-2007	CN 1995141 A DE 102006000645 A1	11-07-2007 12-07-2007
DE 102006000649 A1	05-07-2007	CN 1995131 A WO 2007077057 A1	11-07-2007 12-07-2007
JP 2005272585 A	06-10-2005	NONE	
DE 102004005208 A1	11-08-2005	BR PI0418495 A CA 2555357 A1 CN 1875076 A EP 1711567 A1 WO 2005075585 A1 JP 2007519816 T KR 20060130643 A US 2007123661 A1	19-06-2007 18-08-2005 06-12-2006 18-10-2006 18-08-2005 19-07-2007 19-12-2006 31-05-2007
WO 2008052831 A	08-05-2008	CN 101173114 A DE 102006051803 A1	07-05-2008 08-05-2008
DE 102006009079 A1	30-08-2007	CN 101029118 A EP 1989240 A1 WO 2007098813 A1	05-09-2007 12-11-2008 07-09-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/062423

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C09D11/00 C09D11/10

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C09D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2006 000644 A1 (DEGUSSA [DE]) 12. Juli 2007 (2007-07-12) Ansprüche; Beispiele	1-22
X	DE 10 2005 010966 A1 (DEGUSSA [DE]) 14. September 2006 (2006-09-14) Ansprüche; Beispiele	1-22
X	DE 10 2005 010964 A1 (DEGUSSA [DE]) 14. September 2006 (2006-09-14) Ansprüche; Beispiele	1-22
X	WO 2007/077045 A (DEGUSSA [DE]; GLOECKNER PATRICK [DE]; ALBRECHT EVELYN [DE]; STUETTGEN) 12. Juli 2007 (2007-07-12) Beispiel 4c	1-22
	----- -/--	

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
- *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
5. Dezember 2008	12/12/2008
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 Schmitz, Volker

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2006 000649 A1 (DEGUSSA [DE]) 5. Juli 2007 (2007-07-05) Ansprüche; Beispiele -----	1-22
X	JP 2005 272585 A (TOYO INK MFG CO) 6. Oktober 2005 (2005-10-06) Zusammenfassung -----	1-22
X	DE 10 2004 005208 A1 (DEGUSSA [DE]) 11. August 2005 (2005-08-11) Ansprüche; Beispiele -----	1-22
P,X	WO 2008/052831 A (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; WENNING ANDREAS [DE]; DENKINGER PETER [DE]) 8. Mai 2008 (2008-05-08) Ansprüche; Beispiele -----	1-22
X	DE 10 2006 009079 A1 (DEGUSSA [DE]) 30. August 2007 (2007-08-30) in der Anmeldung erwähnt. Ansprüche; Beispiele -----	1-22

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/062423

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102006000644 A1	12-07-2007	CN 101003609 A WO 2007077044 A1	25-07-2007 12-07-2007
DE 102005010966 A1	14-09-2006	CN 1942538 A WO 2006094847 A1	04-04-2007 14-09-2006
DE 102005010964 A1	14-09-2006	CN 1942543 A WO 2006094849 A1	04-04-2007 14-09-2006
WO 2007077045 A	12-07-2007	CN 1995141 A DE 102006000645 A1	11-07-2007 12-07-2007
DE 102006000649 A1	05-07-2007	CN 1995131 A WO 2007077057 A1	11-07-2007 12-07-2007
JP 2005272585 A	06-10-2005	KEINE	
DE 102004005208 A1	11-08-2005	BR PI0418495 A CA 2555357 A1 CN 1875076 A EP 1711567 A1 WO 2005075585 A1 JP 2007519816 T KR 20060130643 A US 2007123661 A1	19-06-2007 18-08-2005 06-12-2006 18-10-2006 18-08-2005 19-07-2007 19-12-2006 31-05-2007
WO 2008052831 A	08-05-2008	CN 101173114 A DE 102006051803 A1	07-05-2008 08-05-2008
DE 102006009079 A1	30-08-2007	CN 101029118 A EP 1989240 A1 WO 2007098813 A1	05-09-2007 12-11-2008 07-09-2007