

(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
27. April 2006 (27.04.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/042769 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/54 (2006.01) **C09D 161/00** (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01) **C09J 161/00** (2006.01)
C08G 18/81 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/054134

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. August 2005 (23.08.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 050 775.9
19. Oktober 2004 (19.10.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **DEGUSSA AG** [DE/DE]; Bennigsenplatz 1, 40474
Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GLÖCKNER, Patrick**
[DE/DE]; An der Wohrt 14, 45721 Haltern am See (DE).
MINDACH, Lutz [DE/DE]; Am Alten Sportplatz 17 c,
45770 Marl (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **DEGUSSA AG**; Intellectual
Property Management, PATENTE + MARKEN, BAU
1042 - PB 15, 45764 Marl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, 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

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

(54) Title: AQUEOUS, RADIATION-HARDENABLE RESINS, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND USE
OF THE SAME

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE, STRAHLENHÄRTBARE HARZE, EIN VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND
IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to aqueous, radiation-hardenable resins, a method for the production thereof, and the use of
the same.

(57) Zusammenfassung: Wässrige, strahlenhärtbare Harze, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung. Die Erfin-
dung betrifft wässrige, strahlenhärtbare Harze, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.



WO 2006/042769 A1

Wässrige, strahlenhärtbare Harze, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft wässrige, strahlenhärtbare Harze, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und
5 ihre Verwendung in Kleb- und Beschichtungsstoffen.

Strahlenhärtbare Beschichtungsstoffe haben innerhalb der letzten Jahre zunehmend an Bedeutung gewonnen, da u. a. der Gehalt an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) dieser Systeme gering ist.

10

Die filmbildenden Komponenten sind im Beschichtungsstoff relativ niedermolekular und deshalb niedrigviskos, so dass auf hohe Anteile organischer Lösemittel verzichtet werden kann. Dauerhafte Beschichtungen werden erhalten, indem nach Applikation des Beschichtungsstoffes ein hochmolekulares, polymeres Netzwerk gebildet wird durch z. B. Elektronenstrahlen oder
15 UV-Licht initiierte Vernetzungsreaktionen.

20

Trotz des geringen Molekulargewichtes der filmbildenden Komponenten des Beschichtungsstoffes ist die Viskosität oft so hoch, dass z. B. eine Spritzapplikation nicht erfolgen kann. Man umgeht das Problem der hohen Viskosität durch die Verwendung von strahlenhärtbaren Polymeren, die in Wasser dispergiert wurden, da dann die Verarbeitungviskosität vom Molekulargewicht des Polymeren unabhängig ist (K. Buysens, M. Tielemans, T. Randoux, Surface Coatings International Part A, 5 (2003), 179-186).

25

Keton-Aldehydharze werden in Beschichtungsstoffen z. B. als Additivharze eingesetzt, um bestimmte Eigenschaften wie Antrocknungsgeschwindigkeit, Glanz, Härte oder Kratzfestigkeit zu verbessern.

30

Üblicherweise verfügen Keton-Aldehydharze über Hydroxygruppen und können daher nur mit z. B. Polyisocyanaten oder Aminharzen vernetzt werden. Diese Vernetzungsreaktionen werden üblicherweise thermisch eingeleitet bzw. beschleunigt.

Für strahlungsinitiierte Vernetzungsreaktionen nach kationischen und/oder radikalischen Reaktionsmechanismen sind die Keton-Aldehydharze nicht geeignet.

Daher werden die Keton-Aldehydharze üblicherweise in strahlenthärtbaren Beschichtungssystemen z. B. als filmbildende, jedoch nicht vernetzende Zusatzkomponente eingesetzt. Derartige Beschichtungen besitzen oft wegen der unvernetzten Anteile eine geringe
5 Widerstandsfähigkeit gegenüber z. B. Benzin, Chemikalien oder Lösemitteln.

DE 23 45 624, EP 736 074, DE 28 47 796, DD 24 0318, DE 24 38 724, JP 09143396 beschreiben die Verwendung von Keton-Aldehyd- und Ketonharzen, z. B. Cyclohexanon-Formaldehydharzen in strahlenthärtbaren Systemen. Strahleninduzierte Vernetzungsreaktionen
10 dieser Harze sind nicht beschrieben.

EP 902 065 beschreibt die Verwendung von nicht strahlungshärtbaren Harzen aus Harnstoff(derivaten), Ketonen oder Aldehyden als Zusatzkomponente im Gemisch mit strahlungshärtbaren Harzen.

15

DE 24 38 712 beschreibt strahlungshärtende Druckfarben aus filmbildenden Harzen, Keton- und Keton-Formaldehydharzen sowie polymerisierbaren Komponenten wie polyfunktionellen Acrylatestern mehrwertiger Alkohole. Dem Fachmann ist offensichtlich, dass eine strahleninduzierte Vernetzungsreaktion der modifizierten Keton-Aldehyd- und Ketonharze nur
20 durch die Verwendung von ungesättigten Fettsäuren eintreten kann. Es ist jedoch bekannt, dass Harze mit einem hohen Ölgehalt zu unerwünschten Vergilbungen neigen.

25

US 4,070,500 beschreibt die Verwendung nicht-strahlungshärtbarer Keton-Formaldehyd-Harze als filmbildende Komponente in strahlungshärtbaren Tinten.

Wasserdispergierbare Kondensationsprodukte oder deren Derivate werden beschrieben in DE 196 43 704, EP 838 485, EP 498 301, DE 25 42 090, DE 31 44 673 und EP 154 835. Der Einsatz in Applikationen, in denen die Vernetzung durch Strahlung eingeleitet wird, wird nicht beschrieben.

30

In DE 34 06 473 und DE 34 06 474 bzw. EP 154 835 werden wässrige Dispersionen von Harnstoff-Aldehydharzen, Ketonharzen oder Keton-Aldehydharzen unter Verwendung organischer Schutzkolloide beschrieben.

Neben dem Nachteil, dass Schutzkolloide Eigenschaften wie Korrosionsbeständigkeiten in der späteren Anwendung negativ beeinflussen können, sind diese Harze nicht durch Strahlung vernetzbar.

5 EP 594 038 beschreibt ebenfalls nicht strahlungshärtbare, wässrige Harnstoff-Formaldehydharze.

In allen Veröffentlichungen zu wässrigen Kondensationsprodukten wird nicht die Verwendung in strahlenhärtbaren Systemen beschrieben. Auch ist nicht beschrieben, wie durch UV-Licht
10 oder Elektronenstrahlen vernetzbare, wasserdispergierbare Harze erhalten werden können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, hydroxygruppenhaltige Keton-, Keton-Aldehyd-, Harnstoff-Aldehyd- und Phenolharze sowie ihre hydrierten Folgeprodukte chemisch derart hydrophil zu modifizieren, dass sie in Wasser dispergierbar oder löslich sind und durch
15 Strahlung in Anwesenheit eines geeigneten Zusatzstoffes in ein polymeres Netzwerk umgewandelt werden können. Außerdem sollte ein Verfahren zu ihrer Herstellung gefunden werden. Die wässrigen Harzdispersionen sollen verseifungs- und lagerstabil sein.

Überraschender Weise konnte diese Aufgabe gelöst werden durch Umsetzung
20 hydroxygruppenhaltiger Keton-, Keton-Aldehyd-, Harnstoff-Aldehyd- und Phenolharze sowie der hydrierten Folgeprodukte mit Polycarbonsäuren und/oder hydrophil modifizierten (Poly)isocyanaten sowie einer Komponente, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung und gleichzeitig mindestens eine gegenüber den Harzen reaktive Gruppierung aufweist.

25

Nach eventuell notwendiger Neutralisation und Wasserzugabe ergeben die so modifizierten Keton-, Keton-Aldehyd-, Harnstoff-Aldehyd- und Phenolharze sowie ihre hydrierten Folgeprodukte stabile wässrige Dispersionen, die in Anwesenheit eines Zusatzstoffes wie z. B. einem Photoinitiator gegebenenfalls in Anwesenheit eines Photosensibilisators durch Strahlung
30 in polymere Netzwerke umgewandelt werden können.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Systeme sind verseifungs- und lagerstabil und enthalten keine störenden Zusätze z. B. in Form von Emulgatoren oder Schutzkolloiden.

Gegenstand der Erfindung sind wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen, im Wesentlichen enthaltend das Umsetzungsprodukt aus

- A) mindestens einem hydroxygruppenhaltigen Keton-, Keton-Aldehyd-, Harnstoff-Aldehyd-,
5 Phenolharz oder deren hydrierten Folgeprodukte,
und
B) mindestens einer Verbindung mit mindestens einer hydrophilen und/oder potentiell hydrophilen Gruppe,
und
10 C) mindestens einer Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung mit gleichzeitig mindestens einer gegenüber A) und/oder B) reaktive Gruppierung aufweist.

Gegenstand sind auch wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen, erhalten durch
15 polymeranaloge Umsetzung von

- A) mindestens einem hydroxygruppenhaltigen Keton-, Keton-Aldehyd-, Harnstoff-Aldehyd-,
Phenolharz oder deren hydrierten Folgeprodukte,
und
B) mindestens einer Verbindung mit mindestens einer hydrophilen und/oder potentiell
20 hydrophilen Gruppe,
mit
C) mindestens einer Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung mit gleichzeitig mindestens einer gegenüber A) und/oder B) reaktive Gruppierung aufweist
25 und anschließende Vermengung des gegebenenfalls neutralisierten Harzes mit Wasser.

Als Ketone zur Herstellung der Keton- und Keton-Aldehydharze (Komponente A)) eignen sich alle Ketone, insbesondere Aceton, Acetophenon, Methylethylketon, Heptanon-2, Pentanon-3, Methylisobutylketon, Cyclopentanon, Cyclododecanon, Mischungen aus 2,2,4- und 2,4,4-
30 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.

Im Allgemeinen können aber alle in der Literatur für Keton- und Keton-Aldehydharzsynthesen
5 als geeignet genannten Ketone, in der Regel alle C-H-aciden Ketone, eingesetzt werden. Bevorzugt werden Keton-Aldehydharze auf Basis der Ketone Acetophenon, Cyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon und Heptanon allein oder in Mischung.

10 Als Aldehyd-Komponente der Keton-Aldehydharze (Komponente A)) eignen sich prinzipiell unverzweigte oder verzweigte Aldehyde, wie z. B. Formaldehyd, Acetaldehyd, n-Butyraldehyd und/oder iso-Butyraldehyd, Valerianaldehyd sowie Dodecanal. Im Allgemeinen können alle in der Literatur für Ketonharzsynthesen als geeignet genannten Aldehyde eingesetzt werden. Bevorzugt wird jedoch Formaldehyd allein oder in Mischungen verwendet.

15

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 wie z. B. auch die Verwendung von para-Formaldehyd oder Trioxan sind ebenfalls möglich. Aromatische Aldehyde, wie z. B. Benzaldehyd, können in Mischung mit
20 Formaldehyd ebenfalls enthalten sein.

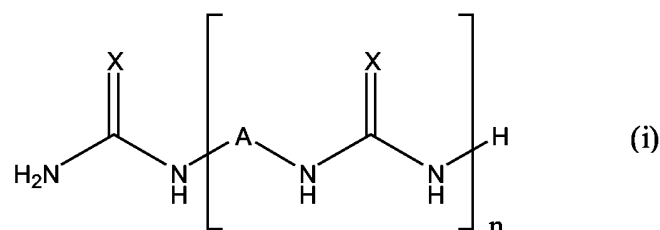
Besonders bevorzugt werden als Ausgangsverbindungen für Keton-Aldehydharze (Komponente A)) Acetophenon, Cyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon sowie Heptanon allein oder in Mischung und Formaldehyd eingesetzt.

25

Die Herstellung und die Monomere für Harnstoff-Aldehydharze (Komponente A)) sind in EP 271 776 beschrieben:

Als Komponente A) werden auch Harnstoff-Aldehydharze unter Verwendung eines Harnstoffes der allgemeinen Formel (i)

5



10

in der X Sauerstoff oder Schwefel, A einen Alkylrest bedeuten und n für 0 bis 3 steht, mit 1,9 (n + 1) bis 2,2 (n + 1) mol eines Aldehyds der allgemeinen Formel (ii)

15



in der R₁ und R₂ für Kohlenwasserstoffreste (z. B. Alkyl-, Aryl- und/oder Alkylarylreste) mit jeweils bis zu 20 Kohlenstoffatomen stehen und/oder Formaldehyd verwendet.

20

Geeignete Harnstoffe der allgemeinen Formel (i) mit n = 0 sind z. B. Harnstoff und Thioharnstoff, mit n = 1 Methylendiharnstoff, Ethylendiharnstoff, Tetramethylendiharnstoff und/oder Hexamethylendiharnstoff sowie deren Gemische. Bevorzugt ist Harnstoff.

25

Geeignete Aldehyde der allgemeinen Formel (ii) sind beispielsweise Isobutyraldehyd, 2-Methylpentanal, 2-Ethylhexanal und 2-Phenylpropanal sowie deren Gemische. Bevorzugt ist Isobutyraldehyd.

30

Formaldehyd kann in wässriger Form, die zum Teil oder ganz auch Alkohole wie z. B. Methanol oder Ethanol enthalten kann, als Paraformaldehyd und/oder Trioxan verwendet werden.

Im Allgemeinen sind alle Monomere, die in der Literatur zur Herstellung von Aldehyd-Harnstoffharzen beschrieben sind, geeignet.

Typische Zusammensetzungen sind z. B. in DE 27 57 220, DE-OS 27 57 176 sowie
5 EP 271 776 beschrieben.

Als Ketone zur Herstellung der carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze (Komponente A)) eignen sich alle Ketone, insbesondere Aceton, Acetophenon, Methylethylketon, Heptanon-2, Pentanon-3, Methylisobutylketon, Cyclopentanon, Cyclododecanon, Mischungen aus 2,2,4-
10 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-
15 Trimethylcyclohexanon genannt werden.

Im Allgemeinen können aber alle in der Literatur für Ketonharzsynthesen als geeignet genannten Ketone, in der Regel alle C-H-aciden Ketone, eingesetzt werden. Bevorzugt werden carbonylhydrierte Keton-Aldehydharze auf Basis der Ketone Acetophenon, Cyclohexanon,
20 4-tert.-Butylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon und Heptanon allein oder in Mischung.

Als Aldehyd-Komponente der carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze (Komponente A)) eignen sich prinzipiell unverzweigte oder verzweigte Aldehyde, wie z. B. Formaldehyd,
25 Acetaldehyd, n-Butyraldehyd und/oder iso-Butyraldehyd, Valerianaldehyd sowie Dodecanal. Im Allgemeinen können alle in der Literatur für Ketonharzsynthesen als geeignet genannten Aldehyde eingesetzt werden. Bevorzugt wird jedoch Formaldehyd allein oder in Mischungen verwendet.

30 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 wie z. B. auch die Verwendung von para-Formaldehyd oder Trioxan sind

ebenfalls möglich. Aromatische Aldehyde, wie z. B. Benzaldehyd, können in Mischung mit Formaldehyd ebenfalls enthalten sein.

Besonders bevorzugt werden als Ausgangsverbindungen für die Komponente A)
5 carbonylhydrierte Harze aus Acetophenon, Cyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon sowie Heptanon allein oder in Mischung und Formaldehyd eingesetzt.

Die Harze aus Keton und Aldehyd werden in Gegenwart eines Katalysators mit Wasserstoff bei Drücken von bis zu 300 bar hydriert. Dabei wird ein Teil der Carbonylgruppen des Keton-
10 Aldehydharzes in sekundäre Hydroxygruppen umgewandelt. Je nach Wahl des Katalysators zur Hydrierung und weiterer Parameter wie z. B. Wasserstoffdruck, Lösemittel, Temperatur können auch weitere Gruppierungen wie z. B. aromatische Strukturen, die durch die Verwendung arylischer Ketone wie z. B. Acetophenon und/oder dessen Derivate im Harz enthalten sein können, hydriert werden, wobei dann cycloaliphatische Strukturen erhalten
15 werden..

Als Komponente A) werden auch kernhydrierte Phenol-Aldehydharze des Novolaktyps unter Verwendung der Aldehyde wie z. B. Formaldehyd, Butyraldehyd oder Benzaldehyd, bevorzugt Formaldehyd, eingesetzt. Im untergeordneten Maße können nicht hydrierte Novolake
20 verwendet werden, die dann aber geringere Lichtechtheiten besitzen.

Besonders geeignet sind kernhydrierte Harze auf Basis alkylsubstituierter Phenole. Im Allgemeinen können alle in der Literatur für Phenolharzsynthesen als geeignet genannten Phenole eingesetzt werden.
25

Als Beispiel für geeignete Phenole seien Phenol, 2- und 4-tert.-Butylphenol, 4-Amylphenol, Nonylphenol, 2-, und 4-tert.-Octylphenol, Dodecylphenol, Kresol, Xylenole sowie Bisphenole genannt. Sie können allein oder in Mischung verwendet werden.

30 Ganz besonders bevorzugt werden kernhydrierte, alkylsubstituierte Phenol-Formaldehydharze des Novolaktyps eingesetzt. Bevorzugte Phenolharze sind Umsetzungsprodukte aus Formaldehyd und 2- und 4-tert.-Butylphenol, 4-Amylphenol, Nonylphenol, 2-, und 4-tert.-Octylphenol sowie Dodecylphenol.

Durch die Wahl der Hydrierbedingungen können auch die Hydroxygruppen hydriert werden, so dass cycloaliphatische Ringe entstehen. Die kernhydrierten Harze besitzen OH-Zahlen von 50 bis 450 mg KOH/g, bevorzugt 75 bis 350 mg KOH/g, besonders bevorzugt von 100 bis 300 mg KOH/g. Der Anteil an aromatischen Gruppen liegt unter 50 Gew.-%, bevorzugt unter 5 30 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 10 Gew.-%.

Die hydrophile Modifizierung erfolgt z. B. durch Umsetzung des hydroxyfunktionellen Harzes A) mit einem (Poly)Isocyanat und/oder Mischungen verschiedener (Poly)Isocyanate mit Verbindungen, die zusätzlich zur hydrophilen oder potentiell hydrophilen Gruppe – d. h. solche 10 Gruppen, die erst nach Neutralisation hydrophil werden – mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Funktion wie z. B. Hydroxy- oder Aminogruppen aufweisen. Beispiele für derartige Verbindungen zur hydrophilen Modifizierung von (Poly)Isocyanaten sind Aminosäuren, Hydroxysulfonsäuren, Aminosulfonsäuren sowie Hydroxycarbonsäuren. Bevorzugt wird Dimethylolpropionsäure und/oder 2-[(2-Aminoethyl)amino]-ethansulfonsäure 15 oder deren Derivate eingesetzt (Komponente B)).

Die hydrophile Modifizierung kann außerdem mit nichtionogenen Gruppen oder bereits neutralisierten Verbindungen vorgenommen werden.

Geeignete Polyisocyanate zur Herstellung von B) sind vorzugsweise di- bis tetrafunktionelle 20 Polyisocyanate. Beispiele hierfür sind Cyclohexandiisocyanat, Methylcyclohexandiisocyanat, Ethylcyclohexandiisocyanat, Propylcyclohexandiisocyanat, Methyl-diethylcyclohexandiisocyanat, Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Bis(isocyanatophenyl)methan, Propandiisocyanat, Butandiisocyanat, Pentandiisocyanat, Hexandiisocyanat, wie Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder 1,5-Diisocyanato-2-methylpentan (MPDI), 25 Heptandiisocyanat, Octandiisocyanat, Nonandiisocyanat, wie 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan oder 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan (TMDI), Nonantriisocyanat, wie 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (TIN), Dekandi- und triisocyanat, Undekandi- und –triisocyanat, Dodekandi- und –triisocyanate, Isophorondiisocyanat (IPDI), Bis(isocyanatomethylcyclohexyl)methan (H₁₂MDI), Isocyanatomethylmethylcyclohexyl- 30 isocyanat, 2,5(2,6)-Bis(isocyanato-methyl)bicyclo[2.2.1]heptan (NBDI), 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,3-H₆-XDI) oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,4-H₆-XDI) allein oder in Mischung.

Eine andere bevorzugte Klasse von Polyisocyanaten sind die durch Trimerisierung, Allophanatisierung, Biuretisierung und/oder Urethanisierung der einfachen Diisocyanate hergestellten Verbindungen mit mehr als zwei Isocyanatgruppen pro Molekül, beispielsweise die Umsetzungsprodukte dieser einfachen Diisocyanate, wie beispielsweise IPDI, HDI
5 und/oder HMDI mit mehrwertigen Alkoholen (z. B. Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit) bzw. mehrwertigen Polyaminen oder die Triisocyanurate, die durch Trimerisierung der einfachen Diisocyanate, wie beispielsweise IPDI, HDI und H₁₂MDI, erhältlich sind.

10 Besonders bevorzugt ist ein hydrophil modifiziertes Polyisocyanat (B) aus Dimethylolpropionsäure und/oder 2-[(2-Aminoethyl)amino]-ethansulfonsäure oder deren Derivate und IPDI und/oder H₁₂MDI und/oder HDI im Molverhältnis 1 : 2.

Es ist aber ebenfalls möglich, als Komponente B) Polycarbonsäuren,
15 Polycarbonsäureanhydride, Polycarbonsäureester und/oder Polycarbonsäurehalogenide zu verwenden, wobei ein gewisser Anteil an Säuregruppen erhalten bleibt. Beispiele sind Säure(derivate) wie z. B. Phthalsäure, Maleinsäure(anhydrid), Bernsteinsäure(anhydrid), 1,2-Cyclohexandicarbonsäure(anhydrid) Pyromellithsäure(dianhydrid) und/oder Trimellithsäureanhydrid. Allerdings ist die Hydrolysestabilität im Vergleich zu den oben beschriebenen
20 Hydrophilierungsmöglichkeiten geringer.

Außerdem kann eine nichtionogene Hydrophilierung z. B. über Polyether erfolgen, die z. B. mit oben genannten Polyisocyanaten und der Komponente A) umgesetzt werden können.

25 Als Komponente C) geeignet sind Maleinsäureanhydrid, (Meth)acrylsäurederivaten wie z. B. (Meth)acryloylchlorid, Glycidyl(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure und/oder deren niedermolekularen Alkylestern und/oder Anhydriden allein oder in Mischung. Darüber hinaus lassen sich strahlenhärtbare Harze erhalten durch Umsetzung der Komponente A) mit B) und mit Isocyanaten, die über eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung verfügen, wie z. B.
30 (Meth)acryloylisocyanat, α,α -Dimethyl-3-isopropenylbenzylisocyanat, (Meth)acrylalkylisocyanat mit Alkylspacern, die über ein bis 12, bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome verfügen, wie z. B. Methacrylethylisocyanat, Methacrylbutylisocyanat. Außerdem haben sich Umsetzungsprodukte aus Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, deren

Alkylspacer über ein bis 12, bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome verfügen, und Diisocyanaten wie z. B. Cyclohexandiisocyanat, Methylcyclohexandiisocyanat, Ethylcyclohexandiisocyanat, Propylcyclohexandiisocyanat, Methyl-diethylcyclohexandiisocyanat, Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Bis(isocyanatophenyl)methan, Propandiisocyanat, Butandiisocyanat, Pentandiisocyanat, Hexandiisocyanat, wie 5 Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder 1,5-Diisocyanato-2-methylpentan (MPDI), Heptandiisocyanat, Octandiisocyanat, Nonandiisocyanat, wie 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan oder 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan (TMDI), Nonantriisocyanat, wie 4-Iso-cyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (TIN), Dekandi- und triisocyanat, Undekandi- und 10 -triisocyanat, Dodecandi- und -triisocyanate, Isophorondiisocyanat (IPDI), Bis(isocyanatomethylcyclohexyl)methan (H_{12} MDI), Isocyanatomethylmethylcyclohexylisocyanat, 2,5(2,6)-Bis(isocyanato-methyl)bicyclo[2.2.1]heptan (NBDI), 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,3- H_6 -XDI) oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (1,4- H_6 -XDI) allein oder in Mischung als vorteilhaft erwiesen. Als Beispiele seien die Umsetzungsprodukte im molaren Verhältnis von 1:1 von Hydroxyethylacrylat und/oder Hydroxyethylmethacrylat 15 mit Isophorondiisocyanat und/oder H_{12} MDI und/oder HDI genannt.

Eine andere bevorzugte Klasse von Polyisocyanaten sind die durch Trimerisierung, Allophanatisierung, Biuretisierung und/oder Urethanisierung der einfachen Diisocyanate 20 hergestellten Verbindungen mit mehr als zwei Isocyanatgruppen pro Molekül, beispielsweise die Umsetzungsprodukte dieser einfachen Diisocyanate, wie beispielsweise IPDI, HDI und/oder HMDI mit mehrwertigen Alkoholen (z. B. Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit) bzw. mehrwertigen Polyaminen oder die Triisocyanurate, die durch Trimerisierung der einfachen Diisocyanate, wie beispielsweise IPDI, HDI und H_{12} MDI, 25 erhältlich sind.

Es ist auch möglich, einen Teil der Komponente A) durch weitere hydroxyfunktionelle Polymere wie z. B. hydroxyfunktionelle Polyether, Polyester, Polyurethane und/oder Polyacrylate zu ersetzen. Dabei können direkt Mischungen dieser Polymere mit der 30 Komponenten A) polymeranalog mit den Komponenten B) und C) umgesetzt werden. Es hat sich gezeigt, dass zunächst auch Addukte von A) mit z. B. hydroxyfunktionellen Polyethern, Polyestern, Polyurethanen und/oder Polyacrylaten unter Verwendung der genannten Di- und/oder Triisocyanate hergestellt werden können, die dann erst mit den Komponenten B) und

C) polymeranalog umgesetzt werden. Im Gegensatz zu den „reinen“ erfindungsgemäßen Harzen lassen sich hierdurch Eigenschaften, wie z. B. Flexibilität, Härte noch besser einstellen. Die weiteren hydroxyfunktionellen Polymere besitzen in der Regel Molekulargewichte M_n zwischen 200 und 10 000 g/mol, bevorzugt zwischen 300 und 5 000 g/mol.

5

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen, strahlenhärtbaren Harzdispersionen, erhalten durch polymeranaloge Umsetzung von

A) mindestens einem hydroxygruppenhaltigen Keton-, Keton-Aldehyd-, Harnstoff-Aldehyd-, Phenolharz oder deren hydrierten Folgeprodukten,

10 und

B) mindestens einer Verbindung mit mindestens einer hydrophilen und/oder potentiell hydrophilen Gruppe,

und

C) mindestens einer Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte

15 Gruppierung mit gleichzeitig mindestens einer gegenüber A) und/oder B) reaktive Gruppierung aufweist

und anschließende Vermengung des gegebenenfalls neutralisierten Harzes mit Wasser.

20 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Harze erfolgt in der Schmelze oder in Lösung eines geeigneten, organischen Lösemittels, das – falls erwünscht – nach der Herstellung destillativ abgetrennt werden kann.

25 Als geeignete Hilfslösemittel werden niedrigsiedende inerte Lösemittel eingesetzt, die mit Wasser zumindest über weite Bereiche keine Mischungslücke bilden, einen Siedepunkt bei Atmosphärendruck unterhalb 100 °C besitzen und sich daher gewünschtenfalls durch Destillation leicht bis auf einen Restgehalt von kleiner 2 Gew.-% und insbesondere von kleiner 0,5 Gew.-% bezogen auf die fertige Dispersion oder wässrige Lösung abtrennen und wiederverwenden lassen. Geeignete Lösemittel dieser Art sind z. B. Aceton, Methylethylketon oder Tetrahydrofuran. Grundsätzlich geeignet sind auch höhersiedende Lösemittel wie z. B. 30 n-Butylglykol, Di-n-butylglykol und N-Methylpyrrolidon, die dann in der Dispersion verbleiben. Ggf. können Reaktivverdünner eingesetzt werden, d. h. Verbindungen, die eine relativ geringe Viskosität besitzen und gleichzeitig durch Strahlung initiierte Vernetzungsreaktionen eingehen können. Diese Verbindungen verbleiben ebenfalls in der

späteren wässrigen Dispersion.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird

zu einer Lösung oder Schmelze der hydroxygruppenhaltigen Keton-, Keton-Aldehyd-,
5 Harnstoff-Aldehyd-, Phenolharze oder deren hydrierten Folgeprodukte A) die Verbindung,
welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung und gleichzeitig mindestens eine
gegenüber A) oder/und B) reaktive Gruppierung aufweist (Komponente C)), gegebenenfalls in
Anwesenheit eines geeigneten Katalysators, zugegeben.

10 Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, 1 mol der Komponente A) – bezogen auf M_n – mit 0,5 bis
15 mol, bevorzugt 1 bis 10 mol, besonders 2 bis 8 mol der ungesättigten Verbindung
(Komponente C) zur Reaktion zu bringen.

Parallel dazu kann die Komponente B) z. B. ein Addukt aus 2 mol Diisocyanat und 1 mol
15 Dimethylolpropionsäure und/oder 2-[(2-Aminoethyl)amino]-ethansulfonsäure oder deren
Derivate gegebenenfalls unter Verwendung eines geeigneten Lösemittels und eines geeigneten
Katalysators hergestellt werden.

Die separat hergestellten Produkte werden vereinigt und zur Reaktion gebracht.

20

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, 1 mol des Umsetzungsproduktes aus Komponente A) und
C) – bezogen auf M_n – mit 0,25 bis 1,5 mol, besonders bevorzugt 0,5 bis 1 mol mit der
Komponente B) zur Reaktion zu bringen.

25 Je nach Reaktivität der Komponenten zueinander wird die Temperatur der Umsetzung gewählt.
Es haben sich bei allen Reaktionsschritten Temperaturen zwischen 30 und 245 °C, bevorzugt
zwischen 50 und 140 °C bewährt.

Gegebenenfalls kann ein geeigneter Katalysator zur Herstellung der erfindungsgemäßen Harze
30 eingesetzt werden. Geeignet sind alle in der Literatur bekannten Verbindungen, die eine OH-
NCO-Reaktion beschleunigen, wie z. B. Diazabicyclooctan (DABCO) und/oder
Metallverbindungen wie z. B. Dibutylzinndilaurat (DBTL).

Gegebenenfalls kann die Reaktion durch Zugabe eines Amins oder Alkohols gestoppt werden. Je nach Art dieser Komponente lassen sich weitere Eigenschaften wie z. B. die Verträglichkeit zu anderen Rohstoffen, z. B. Pigmenten, variieren.

- 5 Falls notwendig kann zunächst mit einem geeigneten Neutralisationsmittel neutralisiert werden und dann das neutralisierte Umsetzungsprodukt in Wasser dispergiert werden. Alternativ kann direkt in einem Wasser/Neutralisationsmittel-Gemisch dispergiert werden. Es werden dabei wasserverdünnbare, wasserdispersierbare oder wasserlösliche Produkte erhalten.

10

Die Neutralisation der potentiell hydrophilen Gruppen der erfindungsgemäß hergestellten Harze kann mit anorganischen und/oder organischen Basen erfolgen, wie z. B. Ammoniak oder organischen Aminen. Bevorzugt verwendet werden primäre, sekundäre und/oder tertiäre Amine, wie z. B. Ethylamin, Propylamin, Dimethylamin, Dibutylamin, Cyclohexylamin,
15 Benzylamin, Morpholin, Piperidin und Triethanolamin. Besonders bevorzugt werden flüchtige, tertiäre Amine, insbesondere Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, 2-Dimethylamino-2-methyl-1-propanol, Triethylamin, Tripropylamin und Tributylamin im Falle von anionischen potentiellen Gruppen. Sogenannte kationische potentielle ionogene Gruppen lassen sich mit anorganischen und/oder organischen Säuren neutralisieren, wie z. B. Essigsäure,
20 Ameisensäure, Phosphorsäure, Salzsäure, etc.

Der Neutralisationsgrad richtet sich nach dem Gehalt neutralisierbarer Gruppen im hydrophil modifizierten Harz und beträgt vorzugsweise 50 bis 130 % der Neutralisationsmenge, die für eine stöchiometrische Neutralisation notwendig ist.

25

Vor der Dispergierung kann das Umsetzungsprodukt aus A), B) und C) ggf. mit weiteren hydrophil eingestellten und/oder nicht hydrophil eingestellten Harzen und/oder weiteren Komponenten kombiniert und dann gemeinsam dispergiert werden, beispielsweise mit acrylierten Polyestern, Polyacrylaten, Polyesterurethanen, Epoxyacrylaten und/oder
30 Polyetheracrylaten sowie Alkydharzen, Keton-Formaldehydharzen, Ketonharzen und/oder ungesättigten Polyestern.

Das gegebenenfalls enthaltene Lösemittel kann falls gewünscht nach beendeter Reaktion abgetrennt werden, wobei dann in der Regel eine Lösung bis Dispersion des erfindungsgemäßen Produktes in Wasser erhalten wird.

- 5 Die erfindungsgemäßen, wässrigen Dispersionen eignen sich als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in wässrigen strahlungshärtenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten, Spachtelmassen, Kosmetikartikeln und/oder Dicht- und Dämmstoffen, da sie sich durch schnelle Antrocknungs- und Durchrocknungsgeschwindigkeiten, hohe
10 Blockfestigkeiten aufgrund ihrer hohen Glasübergangstemperatur sowie durch sehr gute Pigmentbenetzungseigenschaften auch bei schwer zu benetzender organischer Pigmente auszeichnen.

In Gegenwart geeigneter Photoinitiatoren, gegebenenfalls in Anwesenheit geeigneter
15 Photosensibilisatoren lassen sich nach Abdampfen des Wassers diese Harze durch Bestrahlung in polymere, unlösliche Netzwerke überführen, die, je nach Gehalt ethylenisch ungesättigter Gruppen, Elastomere bis Duroplaste ergeben.

Insbesondere werden sie verwendet

- 20 - als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in wässrigen strahlungshärtenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten, Spachtelmassen, Kosmetikartikeln und/oder Dicht- und Dämmstoffen;
- als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in wässrigen
25 strahlungshärtenden Spachtelmassen, Primern, Füllern, Basis-, Deck- und Klarlacken;
- für die Beschichtung von Metallen, Holz, Holzfunieren, Holzlaminaten, Kunststoffen, Papier, Pappe, Karton, anorganischen Stoffen wie z. B. Keramik, Stein, Beton und/oder Glas, Textilien, Fasern, Gewebematerialien, Leder;
- als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in wässrigen
30 strahlungshärtenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten, Spachtelmassen, Kosmetikartikeln und/oder Dicht- und Dämmstoffen, wobei weitere Oligomere und/oder Polymere ausgewählt aus der Gruppe der Polyurethane, Polyester, Polyacrylate, Polyether, Polyolefine, Naturharze, Epoxidharze,

Silikonöle und -harze, Aminharze, fluorhaltigen Polymere und ihre Derivate allein oder in Kombination enthalten sind;

- als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in wässrigen strahlungshärtenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren, Pigmentpasten, Spachtelmassen, Kosmetikartikeln und/oder Dicht- und Dämmstoffen, wobei Hilfs- und Zusatzstoffe ausgewählt aus Inhibitoren, organischen Lösemitteln, die gegebenenfalls ungesättigte Gruppierungen enthalten, grenzflächenaktiven Substanzen, Sauerstoff- und/oder Radikalfängern, Katalysatoren, Lichtschutzmitteln, Farbaufhellern, Photosensibilisatoren und -initiatoren, Additive zur Beeinflussung rheologischer Eigenschaften wie z. B. Thixotropiermitteln und/oder Eindickungsmitteln, Verlaufmitteln, Hautverhinderungsmitteln, Entschäumern, Weichmachern, Antistatika, Gleitmitteln, Netz- und Dispergiermitteln, Konservierungsmitteln wie z. B. auch Fungiziden und/oder Bioziden, thermoplastischen Additiven, Farbstoffen, Pigmenten, Mattierungsmitteln, Brandschutzausrüstungen, internen Trennmitteln, Füllstoffen und/oder Treibmitteln.

Gegenstand sind auch die beschichteten Gegenstände, die mit Zusammensetzungen, die die erfindungsgemäßen Dispersionen enthalten, hergestellt wurden.

- Das folgende Beispiel soll die gemachte Erfindung weiter erläutern aber nicht ihren Anwendungsbereich beschränken:

1) Herstellung eines hydrophil modifizierten Polyisocyanates (Komponente B):

- Zu einer Mischung aus 134 g Dimethylolpropionsäure, 380 g Aceton und 6 g einer 10 Masse-%igen Lösung von Dibutylzinndilaurat in Aceton werden unter Rühren 444 g Isophorondiisocyanat so zugegeben, dass die exotherme Reaktion gut beherrschbar bleibt. Es wird auf 60 °C geheizt und diese Temperatur bis zu einer NCO-Zahl von 9,2 % gehalten. Sodann wird auf Raumtemperatur gekühlt.

2) Umsetzung eines Harzes A) mit der ungesättigten Verbindung C):

1267 g eines carbonylgruppenhydrierten Acetophenon-Formaldehydharzes (Kunstharz SK, Degussa AG) werden in 1450 g Aceton gelöst und es werden 2,2 g Dibutylzinndilaurat zugesetzt. Dann werden 919 g eines Umsetzungsproduktes aus IPDI und Hydroxyethylacrylat

im Verhältnis 1:1 in Anwesenheit von 0,2 % (auf Harz) 2,6-Bis(tert-butyl)-4-methylphenol (Ralox BHT, Degussa AG) zugegeben. Es wird solange bei 60 °C unter Rühren gehalten, bis eine NCO-Zahl unter 0,2 % erreicht wird.

5 **3) Umsetzung Addukte aus 1) und 2):**

Die beiden Lösungen aus 1) und 2) werden vereinigt und solange bei 60 °C gehalten, bis eine NCO-Zahl unter 0,3 % erreicht wird.

10

4) Überführung in die wässrige Phase:

250 g des Adduktes aus Stufe 3) werden bei 30 °C mit 4,7 g Dimethylaminoethanol versetzt und anschließend unter starkem Rühren (12 m/s Umfangsgeschwindigkeit) mit 361 g demineralisiertem Wasser dispergiert. Nach etwa 10 Minuten werden unter mäßigem Rühren
15 4,6 g Darocur 1173 zugegeben und bei erhöhter Temperatur und unter leichtem Vakuum das Aceton aus der Mischung entfernt.

Man erhält eine lagerstabile leicht trübe Dispersion mit einem pH-Wert von 8,8, einem Feststoffanteil von 32 % und einer Viskosität von etwa 300 mPas.

20 Die Dispersion wird mit einer Polyurethandispersion im Verhältnis 1:1 versehen, auf eine Glasplatte bzw. ein Bonderblech aufgetragen und das Lösemittel bei erhöhter Temperatur (30 min, 80 °C) verdampft. Anschließend werden die Filme mittels UV-Licht (Quecksilber-Mitteldruck-Lampe, 70 W / optischer Filter 350 nm) ca. 12 sec. lang ausgehärtet.

25 Die Filme sind beständig gegenüber Superbenzin und Methylethylketon.

Haftung auf Stahlblech (DIN 53151) : 0

Buchholz-Eindruckhärte (DIN 53153): 83

Erichsentiefung (DIN 53156): > 9,5 mm

Pendelhärte nach König (DIN 53157): 123 s

Patentansprüche:

1. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen, im Wesentlichen enthaltend das Umsetzungsprodukt aus
 - 5 A) mindestens einem hydroxygruppenhaltigen Keton-, Keton-Aldehyd-, Harnstoff-Aldehyd-, Phenolharz oder deren hydrierte Folgeprodukte,
und
 - B) mindestens einer Verbindung mit mindestens einer hydrophilen und/oder potentiell hydrophilen Gruppe,
10 und
 - C) mindestens einer Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung mit gleichzeitig mindestens eine gegenüber A) und/oder B) reaktive Gruppierung aufweist.

- 15 2. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen, erhalten durch polymeranaloge Umsetzung von
 - A) mindestens einem hydroxygruppenhaltigen Keton-, Keton-Aldehyd-, Harnstoff-Aldehyd-, Phenolharz oder deren hydrierten Folgeprodukte,
und
 - 20 B) mindestens einer Verbindung mit mindestens einer hydrophilen und/oder potentiell hydrophilen Gruppe,
und
 - C) mindestens einer Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung mit gleichzeitig mindestens einer gegenüber A) und/oder B) reaktiven
25 Gruppierung aufweist,
und anschließende Vermengung des gegebenenfalls neutralisierten Harzes mit Wasser.

3. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach Anspruch 2, erhalten durch polymeranaloge Umsetzung von
 - 30 A) mindestens einem hydroxygruppenhaltigen Keton-, Keton-Aldehyd-, Harnstoff-Aldehyd-, Phenolharz oder deren hydrierten Folgeprodukte;
und

B) mindestens einer Verbindung mit mindestens einer hydrophilen und/oder potentiell hydrophilen Gruppe

und

5 C) mindestens einer Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung mit gleichzeitig mindestens einer gegenüber A) und/oder B) reaktiven Gruppierung aufweist,

wobei Komponente A) zunächst polymeranalog mit Komponente C) und dann mit Komponente B) umgesetzt wird und anschließend die Vermengung des gegebenenfalls
10 neutralisierten Harzes mit Wasser erfolgt.

4. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach einem der vorherigen Ansprüche, im Wesentlichen enthaltend

15 A) mindestens einem hydroxygruppenhaltigen Keton-, Keton-Aldehyd-, Harnstoff-Aldehyd-, Phenolharz oder deren hydrierten Folgeprodukte,

und

B) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer hydrophilen oder potentiell hydrophilen Gruppe,

und

20 C) mindestens einer Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung mit gleichzeitig mindestens einer gegenüber A) und/oder B) reaktive Gruppierung aufweist,

und mindestens ein weiteres hydroxyfunktionalisiertes Polymer.

25 5. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass C-H-acide Ketone in der Komponente A) eingesetzt werden.

30 6. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass in den Keton-Aldehydharzen und/oder den carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzen der Komponente A), Ketone ausgewählt aus Aceton, Acetophenon, Methylethylketon, Heptanon-2, Pentanon-3, Methylisobutylketon, Cyclopentanon, Cyclododecanon, Mischungen aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylcyclopentanon, Cycloheptanon, Cyclooctanon, Cyclohexanon als Ausgangsverbindungen allein oder in Mischungen eingesetzt werden.

7. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

dass in den Keton-Aldehydharzen und/oder den carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzen der Komponente A) alkylsubstituierte Cyclohexanone mit einem oder mehreren Alkylresten, die insgesamt 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweisen, einzeln oder in Mischung eingesetzt werden.

8. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,

dass 4-tert.-Amylcyclohexanon, 2-sek.-Butylcyclohexanon, 2-tert.-Butylcyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 2-Methylcyclohexanon und 3,3,5-Trimethylcyclohexanon eingesetzt werden.

20

9. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

dass in den Keton-Aldehydharzen und/oder den carbonylhydrierten Keton-Aldehydharzen der Komponente A) Cyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon und Heptanon allein oder in Mischung eingesetzt werden.

25

10. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

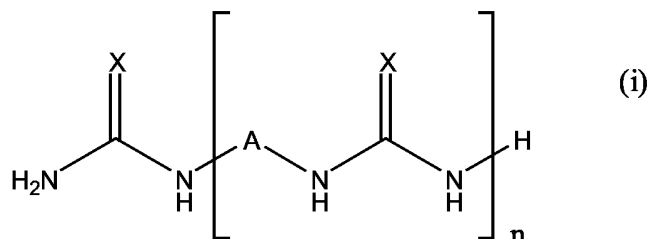
dass als Aldehyd-Komponente der Keton-Aldehydharze und/oder der carbonylhydrierten Keton-Aldehydharze in Komponente A) Formaldehyd, Acetaldehyd, n-Butyraldehyd

30

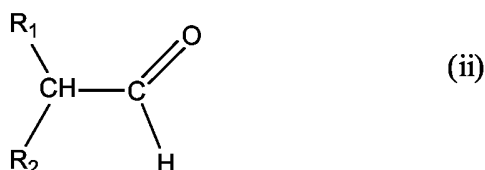
und/oder iso-Butyraldehyd, Valerianaldehyd, Dodecanal allein oder in Mischungen eingesetzt werden.

11. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach Anspruch 10,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass Formaldehyd und/oder para-Formaldehyd und/oder Trioxan eingesetzt werden.
12. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
10 dadurch gekennzeichnet,
dass Hydrierungsprodukte der Harze aus Acetophenon, Cyclohexanon, 4-tert.-Butylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon, Heptanon allein oder in Mischung und Formaldehyd als Komponente A) eingesetzt werden.
- 15 13. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass in den kernhydrierten Phenol-Aldehydharzen der Komponente A) die Aldehyde, Formaldehyd, Butyraldehyd und/oder Benzaldehyd eingesetzt werden.
- 20 14. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen, nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass nicht hydrierte Phenol-Aldehydharze im untergeordneten Maße eingesetzt werden.
15. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach mindestens einem der vorherigen
25 Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass in Komponente A) kernhydrierte Harze auf Basis alkylsubstituierter Phenole eingesetzt werden.
- 30 16. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet,
dass 4-tert.-Butylphenol, 4-Amylphenol, Nonylphenol, tert.-Octylphenol, Dodecylphenol, Kresol, Xylenole sowie Bisphenole allein oder in Mischungen eingesetzt werden.

17. Wässrige, strahlenhärzbare Harzdispersionen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente A) Harnstoff-Aldehydharze, hergestellt durch Umsetzung eines Harnstoffes der allgemeinen Formel (i)



in der X Sauerstoff oder Schwefel, A einen Alkylenrest bedeuten und n für 0 bis 3 steht,
mit
1,9 (n + 1) bis 2,2 (n + 1) mol eines Aldehyds der allgemeinen Formel (ii)



in der R₁ und R₂ für Kohlenwasserstoffreste mit jeweils bis zu 20 Kohlenstoffatomen stehen
und/oder mit
Formaldehyd, eingesetzt werden.

18. Wässrige, strahlenhärzbare Harzdispersionen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente A) Harnstoff-Aldehydharze hergestellt unter Verwendung von Harnstoff und Thioharnstoff, Methylendiharnstoff, Ethylendiharnstoff, Tetramethylendiharnstoff und/oder Hexamethylendiharnstoff oder deren Gemische eingesetzt werden.

19. Wässrige, strahlenhärzbare Harzdispersionen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Komponente A) Harnstoff-Aldehydharze hergestellt unter Verwendung von Isobutyraldehyd, Formaldehyd, 2-Methylpentanal, 2-Ethylhexanal und 2-Phenylpropanal oder deren Gemische eingesetzt werden.

5

20. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Komponente A) Harnstoff-Aldehydharze hergestellt unter Verwendung von Harnstoff, Isobutyraldehyd und Formaldehyd eingesetzt werden.

10

21. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

15

dass Komponente B) eine Di- und/oder Polycarbonsäure ist oder hergestellt wird durch Umsetzung von tert.-Aminoalkoholen, Aminocarbonsäuren, Hydroxysulfonsäuren, Aminosulfonsäuren und/oder Hydroxycarbonsäuren und/oder Polyethern mit di- bis tetrafunktionelle Isocyanaten.

20

22. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass Komponente B) hergestellt wird durch Umsetzung von Dimethylolpropionsäure und/oder 2-[(2-Aminoethyl)amino]-ethansulfonsäure oder deren Derivaten wie z. B. dem Natriumsalz der 2-[(2-Aminoethyl)amino]-ethansulfonsäure und/oder Polyethern mit einem Molekulargewichtsbereich zwischen 300 und 5000 g·mol⁻¹ mit IPDI, HDI, TMDI und/oder H₁₂MDI.

25

23. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

30

dadurch gekennzeichnet,

dass als Komponente C) Maleinsäure eingesetzt wird.

24. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente C) (Meth)acrylsäure und/oder Derivate eingesetzt werden.
- 5
25. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente C) (Meth)acryloylchlorid, Glycidyl(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure
10 und/oder deren niedermolekularen Alkylester und/oder Anhydriden allein oder in Mischung eingesetzt werden.
26. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
15 dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente C) Isocyanate, die über eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung verfügen, bevorzugt (Meth)acryloylisocyanat, α,α -Dimethyl-3-isopropenylbenzylisocyanat, (Meth)acrylalkylisocyanat mit Alkylspacern, die über 1 bis 12, bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome verfügen, bevorzugt
20 Methacrylethylisocyanat, Methacrylbutylisocyanat, eingesetzt werden.
27. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass als Komponente C) Umsetzungsprodukte aus Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, deren Alkylspacer über 1 bis 12, bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome verfügen, mit Diisocyanaten eingesetzt werden.
28. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
30 dadurch gekennzeichnet,
dass aliphatische und/oder cycloaliphatische Diisocyanate eingesetzt werden.

29. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass Polyisocyanate hergestellt durch Trimerisierung, Allophanatisierung, Biuretisierung
5 und/oder Urethanisierung einfacher Diisocyanate zur Herstellung der Komponente C) eingesetzt werden.
30. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass als Komponente C) die Umsetzungsprodukte im molaren Verhältnis von 1 : 1 von Hydroxyethylacrylat und/oder Hydroxyethylmethacrylat mit Isophorondiisocyanat und/oder H₁₂MDI und/oder HDI und/oder TMDI eingesetzt werden.
31. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach mindestens einem der vorherigen
15 Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass 1 mol der Komponente A), bezogen auf M_n, und 0,5 bis 15 mol, bevorzugt 1 bis 10 mol, besonders 2 bis 8 mol der ungesättigten Verbindung C) eingesetzt werden und
dass 1 mol des Umsetzungsproduktes aus Komponente A) und C) – bezogen auf M_n – mit
20 0,25 bis 1,5 mol, besonders bevorzugt 0,5 bis 1 mol mit der Komponente B) zur Reaktion gebracht wird.
32. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach mindestens einem der vorherigen
Ansprüche,
25 gekennzeichnet durch
a) einen Gehalt an nichtflüchtigen Bestandteilen von 20 % bis 60 %
b) einen Gehalt an organischen Lösemitteln von 0 bis 20 Gew.-%
c) einen pH-Wert zwischen 5,0 und 9,5
d) eine Viskosität bei 20°C von 20 bis 5000 mPas.
30
33. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach mindestens einem der vorherigen
Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

dass mindestens ein Teil der eventuell vorhandenen potentiell ionischen Gruppen des Harzes neutralisiert ist.

34. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass je nach Art der potentiell ionischen Gruppe zur Neutralisation ein Amin, eine Säure und/oder eine anorganische Lauge verwendet wird.
- 10 35. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Neutralisationsgrad zwischen 0,5 und 1,3, bevorzugt zwischen 0,5 und 1,1, besonders bevorzugt zwischen 0,6 und 1,0 liegt.
- 15 36. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
das Polyurethane, Polyester, Polyacrylate, Polyether, Polyolefine, Naturharze,
20 Epoxidharze, Silikonöle und -harze, Aminharze, fluorhaltige Polymere und ihre Derivate allein oder in Kombination als weitere hydroxyfunktionalisierte Polymere eingesetzt werden.
37. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach mindestens einem der vorherigen
25 Ansprüche,
wobei Mischungen der weiteren Polymere mit den hydroxygruppenhaltigen Keton-, Keton-Aldehyd-, Harnstoff-Aldehyd-, Phenolharzen und/oder deren hydrierten Folgeprodukten polymeranalog mit den Komponenten B) und C) umgesetzt werden.
- 30 38. Wässrige, strahlenhärtbare Harzdispersionen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
wobei zunächst Addukte aus den hydroxygruppenhaltigen Keton-, Keton-Aldehyd-, Harnstoff-Aldehyd-, Phenolharzen oder deren hydrierten Folgeprodukten mit den weiteren

Polymeren unter Verwendung geeigneter Di- und/oder Triisocyanaten hergestellt werden, die erst dann mit den Komponenten B) und C) polymeranalog umgesetzt werden.

39. Verfahren zur Herstellung von wässrigen, strahlenhärtbaren Harzdispersionen, erhalten
5 durch polymeranaloge Umsetzung von

A) mindestens einem hydroxygruppenhaltigen Keton-, Keton-Aldehyd-, Harnstoff-
Aldehyd-, Phenolharz oder deren hydrierten Folgeprodukten

und

B) mindestens einer Verbindung mit mindestens einer hydrophilen oder potentiell
10 hydrophilen Gruppe

und

C) mindestens einer Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte
Gruppierung mit gleichzeitig mindestens einer gegenüber A) und/oder B) reaktive
Gruppierung aufweist

15 und anschließende Vermengung des gegebenenfalls neutralisierten Harzes mit Wasser.

40. Verfahren zur Herstellung von wässrigen, strahlenhärtbaren Harzdispersionen, erhalten
durch polymeranaloge Umsetzung von

A) mindestens einem hydroxygruppenhaltigen Keton-, Keton-Aldehyd-, Harnstoff-
20 Aldehyd-, Phenolharz oder deren hydrierten Folgeprodukten

und

B) mindestens einer Verbindung mit mindestens einer hydrophilen oder potentiell
hydrophilen Gruppe

und

25 C) mindestens einer Verbindung, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte
Gruppierung mit gleichzeitig mindestens einer gegenüber A) und/oder B) reaktive
Gruppierung aufweist

und mindestens einem weiteren hydroxyfunktionalisierten Polymer und anschließende
Vermengung des gegebenenfalls neutralisierten Harzes mit Wasser.

30

41. Verfahren nach Anspruch 39 oder 40,
dadurch gekennzeichnet,
dass ein Katalysator eingesetzt wird.

42. Verfahren nach Anspruch 39 bis 41,
dadurch gekennzeichnet,
dass in der Schmelze oder in einem Lösemittel, das auch über ungesättigte Gruppierungen verfügen kann, umgesetzt wird.

5

43. Verfahren nach Anspruch 39 bis 42,
dadurch gekennzeichnet,
dass das gegebenenfalls verwendete Lösemittel nach beendeter Reaktion abgetrennt werden kann.

10

44. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche 39 bis 43,
dadurch gekennzeichnet,
dass Verbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 38 eingesetzt werden.

15

45. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 39 bis 44,
dadurch gekennzeichnet,
dass zu der Lösung oder Schmelze der Komponente A) die Verbindung C), gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators, zugegeben wird und dann die Zugabe der Komponente B) erfolgt.

20

46. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 39 bis 44,
dadurch gekennzeichnet,
dass zu der Lösung oder Schmelze der Komponente A) und dem hydroxyfunktionellen Polymer die Verbindung C), gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten
25 Katalysators, zugegeben wird und dann die Zugabe der Komponente B) erfolgt.

30

47. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 39 bis 46,
dadurch gekennzeichnet,
dass zu der Lösung oder Schmelze der Komponente A) und dem hydroxyfunktionellen
30 Polymer ein di- und/oder trifunktionelles Isocyanat gegeben und ein hydroxyfunktionelles Präaddukt hergestellt wird und anschließend die Verbindung C), gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators zugegeben wird und dann die Zugabe der Komponente B) erfolgt.

48. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 39 bis 47,
dadurch gekennzeichnet,
dass bei Temperaturen zwischen 30 und 245 °C, bevorzugt zwischen 50 und 140 °C,
umgesetzt wird.

5

49. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 39 bis 48,
dadurch gekennzeichnet,
dass Polyether, Polyester, Polyurethane und/oder Polyacrylate als hydroxyfunktionalisierte
Polymere eingesetzt werden.

10

50. Verwendung von wässrigen, strahlenhärtbaren Dispersionen nach mindestens einem der
vorherigen Ansprüche
als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in wässrigen
strahlungshärtenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten,
15 Polituren, Lasuren, Pigmentpasten, Spachtelmassen, Kosmetikartikeln und/oder Dicht- und
Dämmstoffen.

51. Verwendung von wässrigen, strahlenhärtbaren Dispersionen nach mindestens einem der
vorherigen Ansprüche
20 als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in wässrigen
strahlungshärtenden Spachtelmassen, Primern, Füllern, Basis-, Deck- und Klarlacken.

52. Verwendung von wässrigen, strahlenhärtbaren Dispersionen nach mindestens einem der
vorherigen Ansprüche
25 für die Beschichtung von Metallen, Holz, Holzfunieren, Holzlaminaten, Kunststoffen,
Papier, Pappe, Karton, anorganischen Stoffen wie z. B. Keramik, Stein, Beton und/oder
Glas, Textilien, Fasern, Gewebematerialien, Leder.

53. Verwendung von wässrigen, strahlenhärtbaren Dispersionen nach mindestens einem der
vorherigen Ansprüche
30 als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in wässrigen
strahlungshärtenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten,

Polituren, Lasuren, Pigmentpasten, Spachtelmassen, Kosmetikartikeln und/oder Dicht- und Dämmstoffen,
dadurch gekennzeichnet,
dass weitere Oligomere und/oder Polymere enthalten sind.

5

54. Verwendung von wässrigen, strahlenhärtbaren Dispersionen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche
als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in wässrigen strahlungshärtenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten,
10 Polituren, Lasuren, Pigmentpasten, Spachtelmassen, Kosmetikartikeln und/oder Dicht- und Dämmstoffen,
dadurch gekennzeichnet,
dass weitere Oligomere und/oder Polymere
ausgewählt aus der Gruppe der Polyurethane, Polyester, Polyether, Polyacrylate,
15 Naturharze, Alkydharze, Celluloseether, Derivate der Cellulose, Polyvinylalkohole und Derivate, Polyolefine, Kautschuke, Maleinatharze, Phenol-/Harnstoff-Aldehydharze, Aminoplaste (z. B. Melamin-, Benzoguanaminharze), Epoxyacrylate, Epoxidharze, Kieselsäureester und Alkalisilikate (z. B. Wasserglas), Silikonöle und -harze, Aminharze, fluorhaltige Polymere und ihre Derivate allein oder in Kombination enthalten sind.

20

55. Verwendung von wässrigen, strahlenhärtbaren Dispersionen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche
als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in wässrigen strahlungshärtenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten,
25 Polituren, Lasuren, Pigmentpasten, Spachtelmassen, Kosmetikartikeln und/oder Dicht- und Dämmstoffen,
dadurch gekennzeichnet,
dass Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten sind.

56. Verwendung von wässrigen, strahlenhärtbaren Dispersionen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche

als Hauptkomponente, Basiskomponente oder Zusatzkomponente in strahlungshärtenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen, Druckfarben und Tinten, Polituren, Lasuren,
5 Pigmentpasten, Spachtelmassen, Pigmentpasten, Spachtelmassen, Kosmetikartikeln und/oder Dicht- und Dämmstoffen,

dadurch gekennzeichnet,

dass Hilfs- und Zusatzstoffe allein oder in Mischung verwendet werden, ausgewählt aus der Gruppe der Inhibitoren, organischen Lösemitteln, die gegebenenfalls ungesättigte

10 Gruppierungen enthalten, grenzflächenaktiven Substanzen, Sauerstoff- und/oder Radikalfängern, Katalysatoren, Lichtschutzmitteln, Farbaufhellern, Photosensibilisatoren und -initiatoren, Additive zur Beeinflussung rheologischer Eigenschaften wie z. B. Thixotropiermitteln und/oder Eindickungsmitteln, Verlaufmitteln,

15 Hautverhinderungsmitteln, Entschäumern, Weichmachern, Antistatika, Gleitmitteln, Netz- und Dispergiermitteln, Konservierungsmitteln wie z. B. auch Fungiziden und/oder Bioziden, thermoplastischen Additiven, Farbstoffen, Pigmenten, Mattierungsmitteln, Brandschutzausrüstungen, internen Trennmitteln, Füllstoffen und/oder Treibmitteln.

57. Beschichtete Gegenstände, hergestellt mit einer Zusammensetzung, enthaltend eine

20 wässrige, strahlenhärtable Dispersion nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/054134

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 C08G18/54 C08G18/80 C08G18/81 C09D161/00 C09J161/00

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 C09J C08F

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, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 452 110 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING) 16 October 1991 (1991-10-16) page 3, line 30 - page 4, line 14; claims 1-5; example 1	1, 26
A	EP 0 838 486 A (HÜLS) 29 April 1998 (1998-04-29) page 2, line 35 - page 3, line 54; claims 1-22	1, 21, 22, 33, 34

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

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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.
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 25 November 2005	Date of mailing of the international search report 05/12/2005
---	--

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Bourgonje, A
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/EP2005/054134

Patent document cited in search report	A	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0452110	A	16-10-1991		DE 69113500 D1	09-11-1995
				DE 69113500 T2	15-05-1996
				JP 4331277 A	19-11-1992
				US 5091287 A	25-02-1992
EP 0838486	A	29-04-1998		AU 723692 B2	31-08-2000
				AU 4276897 A	30-04-1998
				CA 2219060 A1	23-04-1998
				DE 19643704 A1	30-04-1998
				JP 10130359 A	19-05-1998
				US 5919859 A	06-07-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/054134

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
C08G18/54 C08G18/80 C08G18/81 C09D161/00 C09J161/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G C09D C09J C08F

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, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 452 110 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING) 16. Oktober 1991 (1991-10-16) Seite 3, Zeile 30 - Seite 4, Zeile 14; Ansprüche 1-5; Beispiel 1 -----	1,26
A	EP 0 838 486 A (HÜLS) 29. April 1998 (1998-04-29) Seite 2, Zeile 35 - Seite 3, Zeile 54; Ansprüche 1-22 -----	1,21,22, 33,34

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 25. November 2005	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 05/12/2005
---	---

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Bourgonje, A
---	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/054134

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0452110 A	16-10-1991	DE 69113500 D1	09-11-1995
		DE 69113500 T2	15-05-1996
		JP 4331277 A	19-11-1992
		US 5091287 A	25-02-1992
EP 0838486 A	29-04-1998	AU 723692 B2	31-08-2000
		AU 4276897 A	30-04-1998
		CA 2219060 A1	23-04-1998
		DE 19643704 A1	30-04-1998
		JP 10130359 A	19-05-1998
		US 5919859 A	06-07-1999