

(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
24. März 2011 (24.03.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/032673 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 59/14 (2006.01) C08L 67/07 (2006.01)
C08G 59/18 (2006.01) C08L 71/12 (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/005601

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. September 2010 (13.09.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
09290721.1 21. September 2009 (21.09.2009) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): COGNIS IP MANAGEMENT GMBH [DE/DE]; Henkelstraße 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BARO, Juergen [DE/DE]; Im Unteren Zehen 19, 73732 Esslingen (DE). DRUENE, Laurence [FR/FR]; 20 rue Louis Rodier, 77930 Perthes en Gatinais (FR). BIRNBRICH, Paul [DE/DE]; Untenitter 3, 42719 Solingen (DE). THOMAS, Hans-Josef [DE/DE]; Rheydter Straße 200 a, 41352 Korschenbroich (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: COGNIS IP MANAGEMENT GMBH; Postfach 13 01 64, 40551 Düsseldorf (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, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: AQUEOUS RADIATION-HARDENABLE EPOXY ACRYLATE DISPERSIONS

(54) Bezeichnung : WÄSSRIGE STRAHLUNGSHÄRTBARE EPOXYACRYLAT-DISPERSIONEN

(57) Abstract: The invention relates to aqueous radiation-hardenable epoxy acrylate dispersions comprising (a) an epoxy acrylate resin (P*) with at least two acrylate groups per molecule, wherein at 25 degrees Celsius, said epoxy acrylate resin is not self-dispersing in water; and (b) a dispersator (D*) with at least one acrylate group per molecule, wherein said dispersions can be produced by converting, in a first step (i), in the presence of a catalyst if need be, one or several compounds (A) selected from the group of non-ionic compounds having a HLB value of less than 12, and containing at least two oxirane groups per molecule, with one or several compounds (B) selected from the group of non-ionic compounds having a HLB value in the range from 12 to 20, and which contain at least one h-acid group (ZH) per molecule. The compounds (A) and (B) are employed at an equivalence ratio EpO (A) : ZH (B) in the range from 1.3:1 to 400:1, and in a second step (ii), the reactive mixture thus obtained is converted, in the presence of a catalyst if need be, with one or several non-ionic compounds having a HLB value of less than 12, and containing at least two oxirane groups per molecule (compounds A), and with one or several compounds (C) selected from the group of non-ionic compounds having a HLB value of less than 12, and which contain at least two H-acid groups. The compounds (A) and (C) are employed at an equivalence ratio EpO (A) : ZH (C) in the range from 1.1:1 to 20:1. In a third step (iii), the reactive mixture thus obtained is converted, in the presence of a catalyst if need be, with acrylic acid by ring opening of all epoxy groups. In a fourth step (iv), the reactive mixture thus obtained is dispersed in water.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft wässrige strahlenhärtbare, Epoxyacrylat-Dispersionen enthaltend (a) ein Epoxyacrylatharz (P*) mit mindestens 2 Acrylatgruppen pro Molekül, wobei dieses Epoxyacrylatharz bei 25°C in Wasser nicht selbst-dispergierend ist, und (b) einen Dispergator (D*) mit mindestens 1 Acrylatgruppe pro Molekül, wobei diese Dispersionen erhältlich sind, indem man zunächst in einer ersten Stufe (i) ein oder mehrere Verbindungen (A), die ausgewählt sind aus der Gruppe der nichtionischen Verbindungen, die einen HLB- Wert von weniger als 12 haben und pro Molekül mindestens zwei Oxirangruppen enthalten, mit

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2011/032673 A1

ein oder mehrere Verbindungen (B), die ausgewählt sind aus der Gruppe der nichtionischen Verbindungen, die einen HLB- Wert im Bereich von 12 bis 20 aufweisen und pro Molekül mindestens eine H-acide Gruppen (ZH) enthalten gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators - umsetzt, wobei man die Verbindungen (A) und (B) in einem Äquivalentverhältnis $\text{EpO(A)} : \text{ZH (B)}$ im Bereich von 1,3 : 1 bis 400 :1 einsetzt, die erhaltene Reaktionsmischung, in einer zweiten Stufe (ii) mit ein oder mehreren nichtionischen Verbindungen, die einen HLB-Wert von weniger als 12 haben und pro Molekül mindestens zwei Oxirangruppen enthalten (Verbindungen A) und mit ein oder mehreren Verbindungen (C), die ausgewählt sind aus der Gruppe der nichtionischen Verbindungen, die einen HLB-Wert von weniger als 12 haben und die pro Molekül mindestens zwei H-acide Gruppen enthalten, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators - umsetzt, wobei man die Verbindungen (A) und (C) in einem Äquivalentverhältnis $\text{EpO(A)} : \text{ZH (C)}$ im Bereich von 1,1 : 1 bis 20 : 1 einsetzt, die erhaltene Reaktionsmischung in einer dritten Stufe (iii) gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators - mit Acrylsäure unter Ringöffnung aller Epoxygruppen umsetzt, die erhaltene Reaktionsmischung in einer vierten Stufe (iv) in Wasser dispergiert.

WÄSSRIGE STRAHLUNGSHÄRTBARE EPOXYACRYLAT-DISPERSIONEN

5

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft strahlungshärtbare, lagerstabile Epoxyacrylat-Dispersionen enthaltend spezielle Epoxyacrylatharze und spezielle Dispergatoren.

10

Stand der Technik

Seit Ende der 1990-er Jahre haben strahlungshärtbare wässrige Dispersionen besondere Aufmerksamkeit erfahren, insbesondere weil Wasser als Lösungsmittel aus Umweltgründen besonders attraktiv ist. Gleichwohl besteht in diesem Marktsegment ein ständiger Bedarf nach Dispersionen mit verbesserten Eigenschaften. Die bisherige Technologie auf dem hier in Rede stehenden Gebiet ist gekennzeichnet durch Polyurethanacrylate. Demgegenüber sind Epoxyacrylate bislang kaum in Erscheinung getreten. Dies insbesondere deshalb, weil Epoxyacrylate – bisher praktisch ausschließlich Umsetzungsprodukte von Bisphenol-A-diglycidylether und Derivaten davon mit Acrylsäure – nur unter besonderen Schwierigkeiten in Wasser dispergiert werden konnten.

K.-D. Suh et al. beschreiben in **Polymer Bulletin 36, 141-148 (1996)** die Herstellung von Epoxyacrylaten, die sie durch Umsetzung des Epoxidharzes Bisphenol-A-diglycidylether mit Acrylsäure erhielten. Die Autoren berichten, dass die Herstellung stabiler wässriger Epoxyacrylat-Dispersionen dieses Typs durch bloße physikalische Emulgierprozesse schwierig ist. Um wässrige Dispersionen der Epoxyacrylate herzustellen, setzten sie Mischungen nichtionischer Tenside und Co-Tenside ein. Zum Einsatz kamen hierbei Sorbitanmonolaurat, Sorbitanmonopalmitat, Sorbitanmonooleat als Tenside und Cetylalkohol bzw. Stearylalkohol als Co-Tenside. Der Einsatz größerer Mengen derartiger Tensidmischungen zur Dispergierung des Epoxyacrylats ist jedoch für technische Anwendungszwecke wenig attraktiv, weil größere Mengen dieser Ten-

side negative Auswirkungen auf die Materialeigenschaften von Beschichtungen haben, die auf Basis derartiger Epoxyacrylat-Dispersionen zugänglich sind.

5 **WO 2006/056331** offenbart strahlungshärtbare wäßrige Beschichtungs-
Zusammensetzungen mit einem Gehalt an Epoxyacrylaten, wobei diese Zusammensetzungen dadurch erhältlich sind, dass man bei 20°C in wässrigen Systemen selbstdispersierende Epoxidharze mit Acryl- und/oder Methacrylsäure umsetzt, und die dabei erhaltenen Epoxyacrylate anschließend in einem wässrigen System dispergiert. Die Lagerstabilität der gemäß WO 2006/056331 erhältlichen Epoxyacrylat-
10 Dispersionen beträgt nur wenige Tage und ist mithin unter praktischen Gesichtspunkten unbefriedigend.

Beschreibung der Erfindung

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, wässrige Epoxyacrylat-Dispersionen mit guter praxisgerechter Lagerstabilität bereitzustellen. Hierunter wird verstanden, dass die Dispersionen mindestens drei Monate lagerstabil bei Raumtemperatur (25 °C) sind, also in diesem Zeitraum keine Anzeichen von Absetzen oder Phasentrennung aufweisen. Vorzugsweise sollte die Lagerstabilität mindestens sechs Monate bei Raumtemperatur (25 °C) betragen. Die zu entwickelnden Epoxyacrylat-Dispersionen sollten ausserdem nach physikalischer Trocknung bereits vor der Strahlenhärtung klebfreie Beschichtungen liefern und so eine problemlose Verarbeitung auf Beschichtungsanlagen durch ausreichend hohe Härten gewährleisten. Die Härten können dabei nach verschiedenen, dem Fachmann einschlägig bekannten Methoden gemessen werden, bei-
25 spielsweise an Hand der Pendelhärte.

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung zum Einsatz kommenden Epoxyacrylatharze sind hydrophober Natur, was sich darin äußert, dass sie bei 25° C in Wasser nicht selbstdispersierend sind.

Es sei angemerkt, dass im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Begriff „Dispersion“ verwendet wird. Dieser Begriff umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch den Begriff der Emulsion. Damit ist ausgedrückt, dass es im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht um eine akademische Unterscheidung der Begriffe Dispersion und Emulsion geht. Es geht bei der vorliegenden Erfindung vielmehr darum, Substanzen in wässrigem Milieu „unterzubringen“, wobei dies auf dem Wege einer Dispersion oder einer Emulsion geschehen kann. Dementsprechend wird durchgehend von Dispersion, dispergieren, Dispergator usw gesprochen, um eine einheitliche Terminologie zu verwenden, es ist jedoch stets gemeint Dispersion und/oder Emulsion, dispergieren und/oder emulgieren, Dispergator und/oder Emulgator, usw. Ersichtlich dient die Verwendung dieser Terminologie der besseren Lesbarkeit. Die Begriffe O/W-Dispersion (Öl-in-Wasser-Dispersion) bzw. W/O-Dispersion (Wasser-in- Öl-Dispersion) umfassen logischerweise auch O/W-Emulsionen (Öl-in-Wasser-Emulsionen) bzw. W/O-Emulsionen (Wasser-in- Öl-Emulsionen).

Es sei ferner klargestellt, dass der Begriff „Acrylsäure“ im Sinne der vorliegenden Erfindung sowohl Acrylsäure, als auch Methacrylsäure oder Mischungen von Acryl- und Methacrylsäure umfasst. Auch hier dient die verwendete Terminologie der sprachlichen Vereinfachung.

Unter HLB-Wert wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung die klassische Definition nach Griffin verstanden. Für diese gilt die Formel:

$$\text{HLB} = 20 * (1 - M1 / M)$$

wobei M1 die Molmasse des hydrophoben Teils des Moleküls ist und M die Molmasse des gesamten Moleküls.

Der im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendete Begriff der Oxirangruppe entspricht genau dem, was in der organischen Chemie vom Fachmann darunter verstanden

wird: Eine Oxirangruppe ist eine Oxacyclopropangruppe. Oxirangruppen werden in der Literatur auch als „Epoxidgruppen“ bezeichnet, weil Epoxide Verbindungen sind, die Oxirangruppen enthalten. Die Verbindungen (A) enthalten Oxirangruppen. Die Verbindungen (B) enthalten keine Oxirangruppen. Die Verbindungen (C) enthalten ebenfalls keine Oxirangruppen.

Funktionelle Gruppen können bei organischen Molekülen „terminal“ oder „innenständig“ positioniert sein. „Terminal“ bedeutet, dass eine Gruppe am Ende einer Kohlenstoffkette sitzt, also endständig ist. „Innenständig“ bedeutet, dass eine Gruppe an einer Stelle im Molekül sitzt, die nicht-terminal ist. Diese dem Fachmann wohlvertraute Nomenklatur zur Bezeichnung der Position funktioneller Gruppen wird auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass ein aufeinander abgestimmtes System von acryliertem Dispergator und Epoxyacrylatharz, wobei die Phaseninversionstemperatur des wässrigen Systems oberhalb von 50 °C liegt, die oben genannten Anforderungen in Bezug auf die Lagerstabilität der resultierenden Dispersion und die Klebfreiheit von physikalisch getrockneten, aber noch nicht strahlengehärteten Beschichtungen in jeder Hinsicht ausgezeichnet zu erfüllen vermag.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen zeichnen sich ferner durch gute Handhabbarkeit und Applizierbarkeit (= Einarbeitbarkeit in anwendungstechnisch brauchbare Systeme) aus und eignen sich zur Beschichtung unterschiedlichster Substrate, insbesondere Holz, Kunststoffe, Metalle, Papier, Karton, Glas, Keramik, Leder und Textilien durch Spritzen, Gießen, Walzen, Rakeln, Streichen und Tauchen.

Gegenstand der Erfindung sind zunächst wässrige strahlenthärtbare, Epoxyacrylat-Dispersionen enthaltend

(a) ein Epoxyacrylatharz (P*) mit mindestens 2 Acrylatgruppen pro Molekül, wobei dieses Epoxyacrylatharz bei 25 °C in Wasser nicht selbst-dispergierend ist, und

(b) einen Dispergator (D*) mit mindestens 1 Acrylatgruppe pro Molekül,

wobei diese Dispersionen erhältlich sind, indem man

zunächst in einer ersten Stufe (i)

- ein oder mehrere Verbindungen (A), die ausgewählt sind aus der Gruppe der nicht-
5 ionischen Verbindungen, die einen HLB-Wert von weniger als 12 haben und pro Molekül mindestens zwei Oxirangruppen enthalten, mit
 - ein oder mehrere Verbindungen (B), die ausgewählt sind aus der Gruppe der nicht-
ionischen Verbindungen, die einen HLB-Wert im Bereich von 12 bis 20 aufweisen
und pro Molekül mindestens eine H-acide Gruppen (ZH) enthalten
- 10 - gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators - umsetzt, wobei man die Verbindungen (A) und (B) in einem Äquivalentverhältnis $\text{EpO(A)} : \text{ZH (B)}$ im Bereich von 1,3 : 1 bis 400 : 1 einsetzt,

die erhaltene Reaktionsmischung, in einer zweiten Stufe (ii)

- mit ein oder mehreren nichtionischen Verbindungen, die einen HLB-Wert von we-
15 niger als 12 haben und pro Molekül mindestens zwei Oxirangruppen enthalten (Verbindungen A) und
 - mit ein oder mehreren Verbindungen (C), die ausgewählt sind aus der Gruppe der nichtionischen Verbindungen, die einen HLB-Wert von weniger als 12 haben und die pro Molekül mindestens zwei H-acide Gruppen enthalten,
- 20 - gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators - umsetzt, wobei man die Verbindungen (A) und (C) in einem Äquivalentverhältnis $\text{EpO(A)} : \text{ZH (C)}$ im Bereich von 1,1 : 1 bis 20 : 1 einsetzt,

die erhaltene Reaktionsmischung in einer dritten Stufe (iii)

- gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators –mit Acrylsäure unter Ringöffnung aller Epoxygruppen umgesetzt,

die erhaltene Reaktionsmischung in einer vierten Stufe (iv)

in Wasser dispergiert.

- 5 Ausdrücklich sei festgestellt, dass die oben mehrfach gebrauchte Formulierung „die erhaltene Reaktionsmischung“ sich jeweils auf die Mischung bezieht, die am Ende der Reaktion, die in der jeweiligen Verfahrensstufe stattfindet, vorliegt. Der Ausdruck „die erhaltene Reaktionsmischung“ wird in der vorliegenden Erfindung stets in diesem Sinne gebraucht.
- 10 In einer Ausführungsform beträgt die Menge an Dispergator (D*) – bezogen auf die Menge an Epoxyacrylatharz (P*) maximal 10 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen haben folgende Vorteile:

- Die daraus durch Strahlenthärtung hergestellten Beschichtungen weisen eine ausserordentlich gute thermische und chemische Beständigkeit auf.
- 15 • Die daraus durch Strahlenthärtung hergestellten Beschichtungen weisen einen hervorragenden Glanz auf.
- Die daraus durch Strahlenthärtung hergestellten Beschichtungen weisen eine ganz ausgezeichnete Härte auf, die besser ist als diejenige von Urethanacrylat-basierten Systemen. Bereits vor der Strahlungshärtung zeigen die Beschichtungen durch rein
20 physikalische Trocknung eine recht gute Härte, d.h. sie führen bereits vor Strahlenthärtung zu klebfreien Beschichtungen.
- Die daraus durch Strahlenthärtung hergestellten Beschichtungen weisen eine hohe Vernetzungsdichte auf. Mit anderen Worten entsteht bei der Aushärtung ein integrales Netzwerk.

- Sie können einen sehr hohen Feststoffgehalt aufweisen. Werte im Bereich von 10 bis 70 Gew.-% und insbesondere 25 bis 60 Gew.-% - Feststoffgehalt der wäßrigen Dispersionen bezogen auf die gesamte Dispersion - sind dabei bevorzugt. Der hohe Feststoffgehalt hat den Vorteil, dass bei der Aushärtung weniger Wasser verdunstet werden muss, was sowohl die Aushärtegeschwindigkeit verbessert als auch den Energieverbrauch für die Verdunstung des Wassers vermindert.
- Im Gegensatz zu Polyurethanacrylaten, die im allgemeinen mit Aminen schwach basisch bei pH-Werten im Bereich von 7-8 eingestellt und dadurch ionisch dispergiert werden, und die dadurch sehr empfindlich gegenüber pH-Schwankungen sind, was sich in einer Instabilität der Dispersionen genauso zeigt wie durch unerwünschte Geruchsbildung durch freigesetztes Amin, sind die erfindungsgemäßen nichtionischen Epoxyacrylat-Dispersionen relativ unempfindlich gegenüber pH-Schwankungen.
- Die Mindestfilmbildungstemperatur liegt unterhalb von 20 °C, so dass homogene Verfilmung bei moderaten Temperaturen möglich ist ohne dass eigens ein Koaleszenzmittel zugesetzt werden muss.
- Die kolloidale Stabilität ist sehr groß. Dies drückt sich nicht nur in der bereits erwähnten guten Lagerstabilität unter Standardbedingungen aus (mindestens drei Monate und vorzugsweise mindestens 6 Monate bei 25 °C), sondern wird auch daran deutlich, dass selbst besonders verschärfte Lagerungsbedingungen die Dispersionen nicht negativ beeinflussen: So haben Untersuchungen der Anmelderin gezeigt, dass eine 30tägige Lagerung bei 60 °C oder ein mehrfaches cyclisches Wechseln der Temperatur im Bereich von 4 °C bis 60 °C die Dispersionen praktisch unverändert lässt (Indikator hierfür ist, dass die D50-Werte der Partikelgröße und die Viskosität unter diesen Testbedingungen sich nicht signifikant veränderten).

Zum besseren Verständnis der vorliegenden Erfindung sei im übrigen noch folgendes ausgeführt:

Es geht darum, wässrige Dispersionen von Epoxyacrylaten herzustellen, wobei diese Dispersionen die in der Aufgabenstellung erwähnten positiven Eigenschaften aufweisen. Die erfindungsgemäßen wässrigen Epoxyacrylat-Dispersionen enthalten somit – global betrachtet – Wasser, Epoxyacrylat (P*) und Dispergator (D*). Die Abkürzung (P*) für Epoxyacrylat wird gewählt, weil Epoxyacrylate Polymere sind. Im Zuge der Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Epoxyacrylat-Dispersionen sind drei Synthese-Bausteine wichtig: Die Verbindungen (A) sind einerseits Bausteine für den Dispergator (D*) und andererseits für das Polymer (P*). Die Verbindungen (B), die ein hydrophiles Strukturelement enthalten, sind Bausteine für den Dispergator (D*). Die Verbindungen (C) sind Bausteine für das Polymer (P*).

Aus der Reaktion von A und B entsteht eine Vorstufe des Dispergators (D*), was schematisch durch die Reaktionsgleichung $A + B \rightarrow D$ ausgedrückt werden kann. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung von zentraler Bedeutung, dass diese Reaktion in einer separaten Reaktionsstufe stattfindet. Sie findet in Stufe (i) statt. Da A in Stufe (i) im Überschuss eingesetzt wird, enthält die erhaltene Reaktionsmischung ex (i) eine Mischung von A und D. Unter (D*) wird der in der fertigen Dispersion vorliegende Dispergator verstanden, der durch Acrylat-Funktionalität gekennzeichnet ist; demgegenüber wird unter (D) eine entsprechende nichtacrylierte Form verstanden, die am Ende der Stufe (i) vorliegt.

Aus der Reaktion von A und C entsteht eine Vorstufe des zu dispergierenden Polymers, was schematisch durch die Reaktionsgleichung $A + C \rightarrow P$ ausgedrückt werden kann. Diese Reaktion findet in Stufe (ii) statt. Da in Stufe (ii) die in Stufe (i) erhaltene Mischung (also A + D) eingesetzt wird, könnte man für die Stufe (ii) auch weiter präzisierend schreiben $A + C + D \rightarrow P + D + D'$. Hierbei erscheint D auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung, womit ausgedrückt wird, dass D, das ja in Stufe (i) hergestellt wurde, in Stufe (ii) in hohem Maße unverändert bleibt, in gewissem Maße jedoch oligomerisiert wird, wobei D' entsteht. Da A in Stufe (ii) im Überschuss eingesetzt wird, enthält die erhaltene Reaktionsmischung ex (ii) eine Mischung von A, P, D und D'.

Unter (P*) wird das in der fertigen Dispersion vorliegende Polymer verstanden, das durch Acrylat-Funktionalität gekennzeichnet ist; demgegenüber wird unter (P) die entsprechende nichtacrylierte Form verstanden und es gilt, dass (P*) in Stufe (iii) durch Acylierung von (P) entsteht. Analog gilt, dass (D*) in Stufe (iii) durch Acylierung von (D) und (D') entsteht.

In einer Ausführungsform wird Stufe (iv) in zwei Teilschritten durchgeführt, nämlich wie folgt: Die in Stufe (iii) erhaltene Reaktionsmischung wird

- in einer Stufe (iv-a) in Wasser unter Entstehung einer W/O-Dispersion dispergiert, und
- die erhaltene W/O-Dispersion in einer Stufe (iv-b) – gewünschtenfalls unter Zugabe von weiterem Wasser - bis zum Erreichen der Phaseninversionstemperatur weiter abkühlt, wobei eine O/W-Dispersion entsteht. Vorzugsweise liegt hierbei die Phaseninversionstemperatur oberhalb von 50 °C.

Die Stufen (i) und (ii) werden vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre, insbesondere Stickstoff, durchgeführt.

Das am Ende von Stufe (i) erhaltene Intermediat, also die am Ende von Stufe (i) erhaltene Reaktionsmischung, kann – vorzugsweise unter Schutzgas wie beispielsweise Stickstoff – zwischenzeitlich abgefüllt und vor der weiteren Verarbeitung in Stufe (ii) gelagert werden; das Intermediat kann aber auch sofort weiterverarbeitet, d.h. unmittelbar der Stufe (ii) zugeführt, werden. Die Stufen (ii) bis (iv) werden vorzugsweise im selben Reaktor durchgeführt, der aber nicht mit dem Reaktor der Stufe (i) identisch sein muss.

Stufe (i) wird vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 90 bis 150 °C und insbesondere 120 bis 150 °C durchgeführt, vorzugsweise in Gegenwart eines Katalysators. Die Umsetzung der Stufe (i) ist dann beendet, wenn die H-aciden Gruppen der

Verbindungen (B) verbraucht sind, also unter Ringöffnung der im System vorhandenen Oxirangruppen reagiert haben. Dies ist in einfacher Weise daran zu erkennen, dass der Epoxidgehalt der Mischung nicht mehr weiter abnimmt. Der Verlauf der Reaktion kann also auf einfache Weise an Hand des Epoxidgehalts kontrolliert werden. Sobald
5 der gewünschte Epoxidgehalt erreicht ist, wird die Reaktionsmischung abgekühlt, sinnvollerweise auf eine Temperatur, bei der die Mischung noch flüssig ist. In dieser flüssigen Form kann die Mischung längere Zeit, worunter ein Zeitraum von bis zu etwa 12 Monaten zu verstehen ist, gelagert werden, bevor sie in Stufe (ii) weiterverarbeitet wird. Dabei kann es nützlich sein, die aus (i) erhaltene Reaktionsmischung durch Zu-
10 gabe einer weiteren Menge an Verbindung (A) zu verdünnen und auf diese Weise weiter abzukühlen, weil ein reines Abkühlen ohne Verdünnung dazu führen würde, dass die Mischung fest würde. Dadurch wird sichergestellt, dass die derart verdünnte Mischung bei Lagerung einerseits flüssig und andererseits chemisch stabil bleibt, also weitere unerwünschte Reaktionen innerhalb der Mischung unterbleiben. Ausdrücklich
15 sei angemerkt, dass die Menge an (A), die in die fertige Reaktionsmischung der Stufe (i) zu Verdünnungszwecken hinzugefügt wird, für das oben bezüglich Stufe (A) angegebene Äquivalentverhältnis nicht zu berücksichtigen ist, sehr wohl aber für das oben bezüglich Stufe (ii) angegebene Äquivalentverhältnis.

20 In Stufe (i) setzt man wie bereits angegeben die Verbindungen (A) und (B) in einem Äquivalentverhältnis $\text{EpO(A)} : \text{ZH (B)}$ im Bereich von 1,3 : 1 bis 400 :1 ein. Der Ausdruck „EpO(A)“ bezeichnet dabei die Oxirangruppen der Verbindungen (A). Der Ausdruck „ZH(B)“ bezeichnet entsprechend die H-aciden Gruppen der Verbindungen (B). In einer Ausführungsform setzt man in Stufe (i) die Verbindungen (A) und (B) in ei-
25 nem Äquivalentverhältnis $\text{EpO(A)} : \text{ZH (B)}$ im Bereich von 1,5 : 1 bis 50 :1 ein. Ganz besonders bevorzugt ist es dabei, die Verbindungen (A) und (B) in einem Äquivalentverhältnis $\text{EpO(A)} : \text{ZH (B)}$ im Bereich von 10 : 1 bis 40: 1 und insbesondere 15 : 1 bis 30 : 1 einzusetzen, wobei ein Verhältnis von etwa 20 : 1 ganz besonders bevorzugt ist.

Obwohl der Begriff des Äquivalents dem Fachmann auf dem hier in Rede stehenden Gebiet der Polymerchemie geläufig ist, sei nachstehend der Klarheit halber dargestellt, was darunter zu verstehen ist. Der Ausdruck Äquivalente ist im üblichen Sinne zu verstehen und fokussiert auf die zur Verfügung stehenden reaktiven Gruppen von Molekülen. So enthält beispielsweise 1 mol eines Monoalkohols 1 mol an OH-Gruppen; 1 mol eines Diols enthält 2 mol an OH-Gruppen, 1 Mol eines Triols enthält drei mol an OH-Gruppen, usw. Ganz analog enthält 1 mol eines Diglycidylethers (EpO-Funktionalität = 2) 2 mol an Glycidylgruppen und damit Oxirangruppen.

Will man beispielsweise einen Diglycidylether (A) und eine Verbindung (B) miteinander derart umsetzen, dass die eingesetzten Verbindungen bezogen auf die Oxiranringe bzw. OH-Gruppen in einem bestimmten Verhältnis stehen sollen, so empfiehlt es sich, anstelle von Gewichts- oder Molverhältnissen auf die Verhältnisse der reaktiven Gruppen abzustellen. Dieses EpO(A) : ZH (B)-Verhältnis bezeichnet man als das Äquivalentverhältnis. Allgemein ausgedrückt ist das Äquivalentverhältnis das Zahlenverhältnis definierter reaktiver Gruppen in den eingesetzten Reaktanden.

Der Anschaulichkeit halber sei zusätzlich durch ein praktisches Beispiel erläutert, wie man ein Äquivalentverhältnis auf einfache Weise ermittelt. Setzt man beispielsweise im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre

- 3 mol Bisphenol-A-diglycidylether (EpO-Funktionalität = 2) mit 2 Oxirangruppen pro Molekül und
- 1 mol eines Polyethylenglykols (OH-Funktionalität = 2) mit zwei OH-Gruppen pro Molekül

miteinander um, dann enthält

- der eingesetzte Bisphenol-A-diglycidylether 6 mol Oxiran-Gruppen und
- das eingesetzte PEG 2 mol OH-Gruppen,

Das Zahlenverhältnis der Oxiran-Gruppen des Bisphenol-A-diglycidylethers zu den OH-Gruppen des Polyethylenglykols beträgt mithin 6 : 2 oder 3 : 1.

In Stufe (ii) setzt man die Verbindungen (A) und (C) in einem Äquivalentverhältnis $\text{EpO(A)} : \text{ZH (C)}$ im Bereich von 1,1 : 1 bis 20: 1, vorzugsweise 1,1 : 1 bis 10 : 1 und insbesondere 1,5 : 1 bis 5 : 1 ein. Ganz besonders bevorzugt ist es dabei, die Verbindungen (A) und (C) in einem Äquivalentverhältnis $\text{EpO(A)} : \text{ZH (C)}$ im Bereich von 1,5 : 1 bis 3: 1 und insbesondere 1,8 : 1 bis 2,2 : 1 einzusetzen, wobei ein Verhältnis von etwa 2 : 1 ganz besonders bevorzugt ist. Es sei ausdrücklich angemerkt, dass bei diesen Angaben zum Äquivalentverhältnis in Stufe (ii) bezüglich der Verbindungen (A) die Gesamtmenge der Verbindungen (A) gemeint ist, die in der Stufe (ii) zum Einsatz kommt; zu dieser Gesamtmenge tragen die Verbindungen (A), die aus der am Ende der Reaktion von Stufe (i) erhaltenen Reaktionsmischung stammen genauso bei wie die Verbindungen (A), die bei Bedarf nach Abschluss der Reaktion (i) zu Verdünnungszwecken noch weiter zugegeben werden, und ebenso die Verbindungen (A), die in Stufe (ii) noch zusätzlich zudosiert werden. Mit anderen Worten, ergibt sich die Gesamtmenge der Verbindungen (A), die in Stufe (ii) zum Einsatz kommen und die für die genannten Äquivalentverhältnisse (A) : (C) zu berücksichtigen ist, aus dem Restgehalt an (A), der am Ende der Stufe (i) vorliegt plus der Menge an (A), die bei Bedarf nach Abschluss der Reaktion (i) zu Verdünnungszwecken noch weiter zugegeben wird plus der Menge an (A), die in Stufe (ii) noch weiter zugesetzt wird.

Stufe (ii) wird vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 120 °C bis 190 °C und insbesondere 140 °C bis 170 °C durchgeführt, vorzugsweise in Gegenwart eines Katalysators.

Die Umsetzung der Stufe (ii) ist dann beendet, wenn die H-aciden Gruppen der Verbindungen (C) verbraucht sind, also unter Ringöffnung der im System vorhandenen Oxirangruppen reagiert haben. Dies ist in einfacher Weise daran zu erkennen, dass der Epoxidgehalt der Mischung nicht mehr weiter abnimmt.

In einer Ausführungsform wird Stufe (iii), also die Acrylierung, in einer Sauerstoffhaltigen Atmosphäre - insbesondere Luft - und in Gegenwart eines Inhibitors durchgeführt. Bezüglich der Acrylierung können im übrigen alle dem Fachmann einschlägig bekannten Techniken eingesetzt werden.

- 5 In den Stufe (iv) ist die Atmosphäre unkritisch. Sofern man die Acrylierung in einer Sauerstoffhaltigen Atmosphäre - insbesondere Luft - und in Gegenwart eines Inhibitors durchgeführt, bleibt man vorzugsweise bei der Stufe (iii) eingeführten Sauerstoffhaltigen Atmosphäre, insbesondere Luft. Die Acrylierung in Stufe (iii) wird mittels Acrylsäure und/oder Methacrylsäure durchgeführt. In einer besonders bevorzugten
10 Ausführungsform wird ausschließlich Acrylsäure eingesetzt.

In Stufe (iv) kann gewünschtenfalls ein Viskositäts-reduzierendes Additiv zugegeben werden, weil die Phaseninversion in der Regel von einem deutlichen Viskositäts-Anstieg begleitet ist.

- 15 Als Viskositäts-Minderer eignen sich dabei insbesondere organische Lösungsmittel mit niedrigem Molekulargewicht, insbesondere einem Molekulargewicht unter 350. Derartige Lösemittel bewirken über ihre viskositätsmindernde Funktion hinaus eine zusätzliche Hydrophilierung der organischen Phase und unterstützen die Dispergierung des Epoxyacrylat-Harzes (P). Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind etwa Ethoxypropanol, Propoxypropanol oder Isopropanol. Gewünschtenfalls können diese leicht flüchtigen organischen Lösungsmittel aus der fertigen Dispersion wieder teilweise oder
20 ganz entfernt werden, z.B. durch Abziehen im Vakuum.

Als Viskositäts-Minderer können an Stelle von organischen Lösungsmitteln gewünschtenfalls auch niedrigviskose mono- oder multifunktionelle Acrylate eingesetzt werden.

- 25 Die Menge an viskositätsmindernden Additiven, die gewünschtenfalls in Stufe (iv) zugesetzt werden, beträgt maximal 10 Gew.-% und vorzugsweise maximal 6,5 Gew.-% (jeweils bezogen auf die gesamte Dispersion).

Vorzugsweise wird die Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion enthaltend (a) Epoxyacrylatharz (P*) und (b) Dispergator (D*) so durchgeführt, dass die Dispersion einen Feststoffgehalt im Bereich von 10 bis 70 Gew.-% und insbesondere 25 bis 60 Gew.-% - bezogen auf die gesamte Dispersion – hat.

5

Es sei nochmals betont, dass die mehrstufige Verfahrensführung sowie die zugehörigen Randbedingungen entscheidend für den Erfolg der vorliegenden Erfindung sind. Erst durch diese spezielle Merkmalskombination, die in der zitierten WO 2006/056331 weder unmittelbar und eindeutig offenbart noch nahegelegt ist, wird die Lösung der
10 oben genannten Aufgabenstellung erreicht.

Insbesondere gilt, dass die Epoxyacrylat-Dispersionen gemäß der WO 2006/056331 eine nur unzureichende Lagerstabilität aufweisen. So ist etwa die Dispersion gemäß Beispiel 2 der WO 2006/056331 A1 nur kurzfristig (weniger als 10 Tage) bei 25 °C
15 lagerstabil und verfehlt dadurch bei weitem die Aufgabenstellung der vorliegenden Erfindung, wonach eine Lagerstabilität der Epoxyacrylat-Dispersionen von mindestens 3 Monaten bei 25 °C gegeben sein muss. Die Lagerstabilität korreliert nach Untersuchungen der Anmelderin im übrigen mit der für Stufe (iv) wichtigen Phaseninversionstemperatur. Diese kann somit als ein Indikator dafür gelten, dass die Zusammensetzung
20 der Dispersionen gemäß der vorliegenden Erfindung und gemäß der WO 2006/056331 verschieden sind. So kann etwa dem Beispielteil entnommen werden, dass die erfindungsgemäße Dispersion (Beispiel 1) eine Phaseninversionstemperatur von 60 °C aufweist, während im Vergleichsbeispiel (Beispiel 2) die Phaseninversionstemperatur lediglich 30 °C beträgt. Dem korreliert eine exzeptionell gute Lagerstabilität der Dis-
25 persion des Beispiels 1 (mehr als 6 Monate) und eine sehr schlechte Lagerstabilität der Dispersion des Beispiels 2 (weniger als 10 Tage).

Dass die Epoxyacrylat-Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung und derjenigen gemäß der Lehre der WO 2006/056331, wo ausweislich der Beispiele eine Ein-

topreaktion durchgeführt wird, unterschiedliche sind, spiegelt sich außer dem schon angesprochenen Unterschied hinsichtlich der Phaseninversionstemperatur auch in den unterschiedlichsten Eigenschaften der Dispersionen klar wieder. Hierzu sei auf den Beispielpart der vorliegenden Anmeldung verwiesen, wo nachgewiesen wird, dass die Lehre der vorliegenden Erfindung im Vergleich zur Lehre der WO 2006/056331 zu folgenden Vorteilen führt:

- sprunghafter und extrem starker Anstieg der Lagerstabilität der Dispersion
- sprunghafter und extrem starker Anstieg der Härte von Beschichtungen auf Basis der Epoxyacrylat-Dispersionen nach physikalischer Trocknung und vor UV-Härtung.

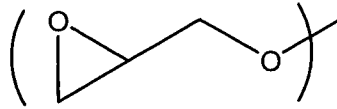
Zu den Verbindungen (A)

Die Verbindungen (A), werden ausgewählt aus der Gruppe der nichtionischen Verbindungen, die einen HLB-Wert von weniger als 12 haben und pro Molekül mindestens zwei Oxirangruppen enthalten.

Die Oxirangruppen in den Verbindungen (A) können hinsichtlich ihrer Position terminal (endständig) oder innenständig angeordnet sein. Vorzugsweise sind die Oxirangruppen terminal.

In einer Ausführungsform wählt man solche Verbindungen (A), die durch Umsetzung entsprechender Verbindungen, die mindestens zwei C=C-Doppelbindungen enthalten, durch Epoxidierung erhältlich sind.

In einer Ausführungsform werden die Verbindungen (A) ausgewählt aus der Gruppe der Glycidylverbindungen mit einer Funktionalität von mindestens 2 . Es handelt sich um Verbindungen, die pro Molekül zwei oder mehrere Glycidylgruppen aufweisen, also Gruppen, die durch folgende Formel gekennzeichnet sind:



Die reaktive Gruppe innerhalb der Glycidylgruppe ist der Oxiranring (EpO). Zwei be-
 5 sonders attraktive Glycidylverbindungen sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung:

- Glycidylether, die typischerweise durch Umsetzung von Polyolen mit Epichlorhydrin hergestellt werden.
- Glycidylester, die z.B. durch Umsetzung von Polycarbonsäuren mit Epichlorhydrin erhältlich sind.

10 Die Glycidylgruppen in den Verbindungen (A) können hinsichtlich ihrer Position terminal oder innenständig angeordnet sein. Vorzugsweise sind die Glycidylgruppen terminal.

Vorzugsweise setzt man Glycidylether als Glycidylverbindungen (A) ein, insbesondere aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Epoxidverbindungen oder Mischun-
 15 gen hiervon.

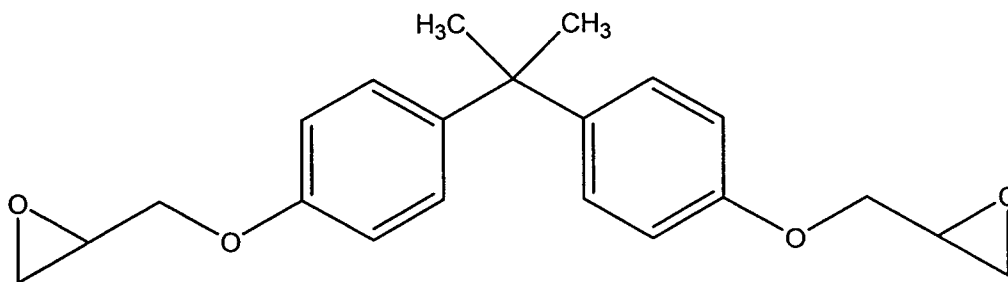
Beispiele für geeignete polyfunktionelle Glycidylether mit einer Funktionalität ≥ 2 sind: Bisphenol A Diglycidylether, vollständig hydrierter Bisphenol A Diglycidylether, Bisphenol F Diglycidylether, Bisphenol A/F Diglycidylether, Epoxy-Novolakharze, Cardanol® NC 514 (Cardanol-basierender Diglycidylether von Cardoli-
 20 te), Rizinusöltriglycidylether, Ethylenglykoldiglycidylether, 1,4-Butandiol-
 diglycidylether, 1,6-Hexandiol-
 diglycidylether, 1,4-Cyclohexandimethanol-
 diglycidylether, Neopentylglykoldiglycidylether, Trimethylolpropantriglycidylether, Trimethylol-
 ethantriglycidylether, propoxylierter Glycerintriglycidylether, Glycerintriglycidylether und Pentaerythrit-
 tetraglycidylether.

Beispiele für geeignete polyfunktionelle Glycidylester mit einer Funktionalität ≥ 2 sind: Dimerfettsäurediglycidylester, Hexahydrophthalsäurediglycidylester.

Beispiele für geeignete polyfunktionelle Epoxide mit einer Funktionalität ≥ 2 sind: epoxidiertes Sojaöl, epoxidiertes Leinöl, epoxidiertes Leinölfettsäuremethylester, Limonendioxid, 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, Bis-(3,4-epoxycyclohexylmethyl)-adipat.

In einer Ausführungsform setzt man difunktionelle Glycidylether ein, also Verbindungen mit zwei Glycidylethergruppen pro Molekül.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird Bisphenol-A-Diglycidylether als Verbindung (A) eingesetzt.



(Bisphenol-A-Diglycidylether)

Die Verbindungen (A) sind verschieden von den Verbindungen (B) und von den Verbindungen (C).

In einer Ausführungsform enthalten die Verbindungen (A) neben den obligatorischen Oxirangruppen zusätzlich auch ein oder mehrere Acrylatgruppen pro Molekül.

Zu den Verbindungen (B)

Die Verbindungen (B) werden ausgewählt aus der Gruppe der nichtionischen Verbindungen, die einen HLB-Wert im Bereich von 12 bis 20 aufweisen und pro Molekül mindestens eine H-acide Gruppe (ZH) enthalten. Vorzugsweise liegt der HLB-Wert
5 der Verbindungen (B) im Bereich von 15 bis 20.

Die Verbindungen (B) sind frei von Oxirangruppen.

Unter einer H-aciden Gruppe wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung – bei den Verbindungen (B) ebenso wie bei den Verbindungen (C) - eine Gruppe verstanden, die ein Zerewitinoff-aktives Wasserstoffatom enthält. Bekanntlich bezeichnet man an N, O
10 oder S gebundenen Wasserstoff dann als Zerewitinoff-aktiven Wasserstoff (manchmal auch nur als „aktiven Wasserstoff“), wenn er nach einem von Zerewitinoff aufgefundenen Verfahren durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid Methan liefert. Typische Beispiele für Verbindungen mit Zerewitinoff-aktivem Wasserstoff sind Verbindungen, die Carboxyl-, Hydroxyl-, Amino-, Imino- oder Thiol-Gruppen als funktionelle
15 Gruppen enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist von zentraler Bedeutung, dass die H-aciden Gruppen (ZH) mit Oxiranringen (EpO) unter Ringöffnung reagieren können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind OH-Gruppen, SH-Gruppen, COOH-Gruppen sowie primäre oder sekundäre Amingruppen besonders bevorzugt als H-acide Gruppen der Verbindungen (B).

20 Im Gegensatz zu den Verbindungen (C), die hydrophober Natur sind, handelt es sich bei den Verbindungen (B) um hydrophile Substanzen.

Die H-aciden Gruppen in den Verbindungen (B) können hinsichtlich ihrer Position terminal oder innenständig angeordnet sein.

Die H-aciden Gruppen sind vorzugsweise terminal. Verbindung (B) mit zwei H-aciden
25 Gruppen sind bevorzugt.

Es sei klargestellt, dass die Verbindungen (B) sich strukturell von den Verbindungen (C) unterscheiden. Der Unterschied liegt darin, dass die Verbindungen (C) frei sind von hydrophilen Strukturelementen, die die relativ hohen HLB-Werte der Verbindungen (B) bedingen. Für die Verbindungen (B) sind hydrophile Strukturelemente (z.B. Polyalkylenoxid-Bausteine oder Zucker-Bausteine, wobei Polyalkylenoxid-Bausteine bevorzugt sind) essentiell, denn diese sind der Faktor, der die Wasser-Kompatibilität bzw. -Löslichkeit der erfindungsgemäßen Dispergatoren ausmacht. Dementsprechend müssen die hydrophilen Strukturelemente in den Verbindungen (B) in einem Ausmaß enthalten sein, dass die daraus durch Umsetzung mit den Verbindungen (A) nebst späterer Acrylierung resultierenden Verbindungen Dispergatoren für die Epoxyacrylate sind.

In einer Ausführungsform liegt der Trübungspunkt (cloud point) der Verbindungen (B) oberhalb von 50 °C. Der Trübungspunkt einer nichtionischen Verbindung ist die Temperatur, wo eine wäßrige Lösung dieser Verbindung beginnt, sich in zwei Phasen zu trennen, in eine wäßrige und in eine mit der nichtionischen Verbindung und deshalb trüb wird. Der Trübungspunkt wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung nach der Methode gemäß DIN EN 1890 bestimmt.

Beispiele für geeignete nichtionische Verbindungen (B) mit H-aciden Gruppen und einem HLB-Wert oberhalb von 12 sind etwa:

- Polyethylenglykole,
- EO/PO-Blockcopolymerie wie Jeffamine® M-1000 und Jeffamine® M-2070 von Huntsman, Tetronic® 304, Tetronic® 904, Tetronic® 908, Tetronic® 1107 und Tetronic® 1307 von BASF und Synperonic® T/707 und Synperonic® T/908 von Croda,
- PO/EO/PO-Blockcopolymerie wie Jeffamine® ED-2003 von Huntsman und Pluronic® 10R5 und Pluronic® 10R5 von BASF,

- EO/PO/EO-Blockcopolymere wie Pluronic® F38, Pluronic® F68, Pluronic® F77, Pluronic® F87, Pluronic® F88, Pluronic® F98, Pluronic® F108, Pluronic® F127, Pluronic® P65, Pluronic® P84, Pluronic® P85, Pluronic® P104, Pluronic® P105, Pluronic® L35, Pluronic® L44 und Pluronic® L64 von BASF und die äquivalenten Produkte aus der Synperonic® PE-Reihe von Croda,
5
- Polyoxyethylensorbitanester wie Tween® 20, Tween® 21, Tween® 40, Tween® 60 und Tween® 80 von Croda,
- Polyoxyethylenalkohole wie Brij® L23, Brij® S10, Brij® S20, Brij® S721, Brij® S100, Brij® O20, Brij® C10, Brij® C20, Synperonic® 13/9, Synperonic® 13/10,
10 Synperonic® 13/12 und Synperonic® A20 von Croda,
- Polyoxyethylenfettsäureester wie Myrj® S40, Myrj® S50 und Myrj® S100 von Croda,
- Polyoxyethylenalkylamine wie Atlas® 3789, Atlas® G-3780A, Crodamet® C-15 und Crodamet® T-15 von Croda,
- Umsetzungsprodukte von Hydroxylgruppen-enthaltenden Verbindungen mit Alkylenoxiden und Verbindungen, die dadurch erhältlich sind, dass man die terminalen Hydroxylgruppen von Umsetzungsprodukten von Hydroxylgruppen-enthaltenden Verbindungen mit Alkylenoxiden in Aminogruppen umwandelt.
15

Bezüglich der Umsetzung von Hydroxylgruppen-enthaltenden Verbindungen mit Alkylenoxiden sind die Ethoxylierung und die Propoxylierung von besonderer Bedeutung.
20 Hierbei geht man üblicherweise wie folgt vor: In einem ersten Schritt bringt man die gewünschte Hydroxylgruppen-enthaltenden Verbindungen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid in Kontakt und setzt dieses Gemisch in Gegenwart eines alkalischen Katalysators und Temperaturen im Bereich von 20 bis 200 °C um. Auf diese Weise werden Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO) erhalten.
25 Bei den Additionsprodukten handelt es sich vorzugsweise um EO-Addukte oder um

PO-Addukte oder um EO/PO-Addukte an die jeweilige Hydroxylgruppen-enhaltenden Verbindung; bei den EO/PO-Addukten kann dabei die Anlagerung von EO und PO statistisch oder blockweise erfolgen.

- 5 In einer Ausführungsform werden die Verbindungen (B) ausgewählt aus der Gruppe der nichtionischen Verbindungen, die einerseits pro Molekül im Mittel 5 bis 300 Alkylenoxidbausteine und andererseits mindestens zwei H-acide Gruppen enthalten, wobei die Verbindungen (B) im Mittel pro Molekül mehr Ethylenoxideinheiten enthalten als die Summe aller anderen Alkylenoxideinheiten und die Verbindungen (B) im Mittel
10 mindestens 5 Ethylenoxideinheiten pro Molekül enthalten. Verbindungen, die als Alkylenoxidbausteine in Frage kommen, sind vorzugsweise Ethylenoxid (EO), Propylenoxid (PO) und Butylenoxid (BuO).

Dabei gelten die oben genannten Randbedingungen, wonach die Verbindungen (B)

- im Mittel pro Molekül mehr Ethylenoxideinheiten enthalten als die Summe aller
15 anderen Alkylenoxideinheiten und
- im Mittel mindestens 5 Ethylenoxideinheiten pro Molekül enthalten.

Vorzugsweise enthalten die Verbindungen (B) im Mittel pro Molekül 20 bis 300 und insbesondere 50 bis 250 EO-Einheiten.

- 20 In einer Ausführungsform werden die Verbindungen (B) ausgewählt aus der Gruppe der EO/PO-Blockcopolymeren mit terminalen Hydroxygruppen und der EO/PO-Blockcopolymeren mit terminalen primären oder sekundären Amingruppen; dabei sind solche Typen besonders bevorzugt, deren HLB-Wert im Bereich von 15 bis 20 liegt.

- Beispiele für geeignete EO/PO-Blockcopolymeren mit zwei oder mehr terminalen
25 Hydroxygruppen und EO/PO-Blockcopolymeren mit mindestens einer terminalen primären oder sekundären Amingruppen sind die Pluronic® F-, Pluronic® P- und Pluro-

nic® L-Typen von BASF, die Synperonic® PE-Typen von Croda sowie die Jeffamine® M- und Jeffamine® ED-Typen von Huntsman.

In einer weiteren Ausführungsform werden die Verbindungen (B) ausgewählt aus der Gruppe der nichtionischen Verbindungen, die Zuckerbausteine als hydrophile Gruppen
5 enthalten. Dabei ist die Gruppe der Tweens, der Polyoxyethylensorbitanester, bevorzugt, deren Zuckerbaustein ein Dehydratationsprodukt von Sorbitol, eines Zuckeralkohols, ist.

In einer Ausführungsform werden die Verbindungen (B) ausgewählt aus der Gruppe der Substanzen der allgemeinen Struktur $R^1-O-R^2-CH_2CH(R^3)-X$ ein. Darin bedeuten:

- 10 • R^1 eine einwertige organische Gruppe mit 1-12 C-Atomen, die aliphatisch, cycloaliphatisch oder aromatisch sein kann,
- R^2 eine Polyoxyalkylengruppe, die aus 5-200 Polyoxyalkyleneinheiten, insbesondere EO- und/oder PO-Einheiten, aufgebaut ist,
- R^3 Wasserstoff oder ein aliphatischer Rest mit bis zu 4 C-Atomen,
- 15 • X eine Gruppe OH oder NH_2 .

Dabei gelten die oben genannten Randbedingungen, wonach die Verbindungen (B) im Mittel pro Molekül mehr Ethylenoxideinheiten enthalten als die Summe aller anderen Alkylenoxideinheiten und im Mittel mindestens 5 Ethylenoxideinheiten pro Molekül
20 enthalten. In einer Ausführungsform werden die Verbindungen (B) dabei ausgewählt aus der Gruppe der Anlagerungsverbindungen von EO und/oder PO an Fettalkohole mit 1 bis 18 C-Atomen.

Zu den Verbindungen (C)

Die Verbindungen (C) werden ausgewählt aus der Gruppe der nichtionischen Verbindungen,
25 die einen HLB-Wert von weniger als 12 haben und die pro Molekül mindestens zwei H-acide Gruppen enthalten (= die eine Funktionalität ≥ 2 aufweisen). Die Verbindungen (C) sind frei von Oxirangruppen. Die H-aciden Gruppen in den Verbin-

dungen (C) können hinsichtlich ihrer Position terminal oder im Molekül angeordnet sein. Die H-aciden Gruppen sind vorzugsweise terminal. Verbindung (C) mit zwei H-aciden Gruppen sind bevorzugt.

Im Gegensatz zu den Verbindungen (B), die hydrophiler Natur sind, handelt es sich bei
5 den Verbindungen (C) um hydrophobe Substanzen.

Vorzugsweise sind die HLB-Werte der Verbindungen (C) unterhalb von 10.

Vorzugsweise enthalten die Verbindungen (C) und weder Polyalkylenoxidbausteine noch Zuckerbausteine.

Die Verbindungen (C) können von einem synthetischen Standpunkt als Kettenverlän-
10 gerer („chain extender“) bezeichnet werden.

Unter H-aciden Gruppen werden – wie bereits bei oben bei den Verbindungen (B) ausgeführt - funktionelle Gruppen verstanden, die mit Oxiranringen unter Ringöffnung reagieren können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind OH-Gruppen, SiOH-Gruppen, SH-Gruppen sowie COOH-Gruppen besonders bevorzugt als H-acide Gruppen der Verbindungen (C).
15

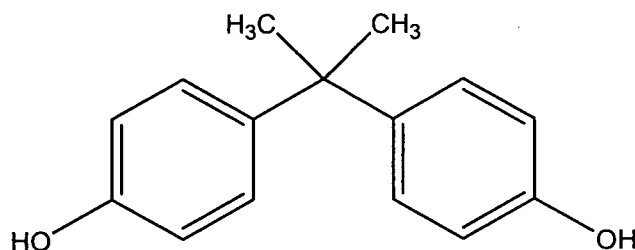
Geeignete Polyole mit einer Funktionalität ≥ 2 sind: Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A, Bisphenol F, 1.4-Butandiol, 1.6-Hexandiol, 1.8- Oktandiol, 1.10-Dekandiol, 1.12-Dodedekandiol, Dimerdiol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Isosorbid, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Blockcopolymeren von Ethylenglykol und Propylenglykol, 1.4-Cyclohexandimethanol und 1.6-Cyclohexandiol.
20

Geeignete Thiole mit einer Funktionalität ≥ 2 sind: Ethylenglykol-di-3-mercaptopropionat, Ethylenglykol-di-2-mercaptoacetat, Hexandithiol, Trimethylolpropan-tri-(2-mercaptoacetat), Trimethylolpropan-tri-(3-mercaptopropionat); Pentaerythrol-tetra-(2-mercaptoacetat) und Pentaerythrol-tetra-(3-mercaptopropionat).
25

Geeignete hydroxyfunktionelle Polysiloxane mit einer Funktionalität ≥ 2 sind: Dow Corning® 3-0133, Dow Corning® 3-0213, Dow Corning® 3-0113, Dow Corning® 3-0084, Dow Corning® 2-1273 und Dow Corning® 4-2737 von Dow Corning.

In einer Ausführungsform setzt man als Verbindungen (C) Polyole ein. Diole sind dabei bevorzugt, insbesondere solche mit terminalen OH-Gruppen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird Bisphenol-A als Verbindung (C) eingesetzt.



(Bisphenol-A)

10

Katalysatoren

In den Stufen (i) bis (iii) kann gewünschtenfalls jeweils ein Katalysator eingesetzt werden. In Stufe (i) ist dabei ein Katalysator vorzugsweise obligatorisch.

Beispiele für geeignete Katalysatoren in Stufe (i) sind Bortrifluorid-Amin-Komplexe und Alkalimetall-Alkoholate.

Beispiele für geeignete Katalysatoren in Stufe (ii) sind Triphenylphosphin und Ethyltriphenylphosphoniumjodid.

Beispiele für geeignete Katalysatoren in Stufe (iii) sind Triphenylphosphin, Thiodiglykol, Dimethylsulfid, Diethylsulfid, Triethylamin, N,N-Dimethylanilin und N,N-Dibenzylmethylamin.

20

Inhibitoren

In Stufe (iii) wird eine Acrylierung durchgeführt. Hier können im Prinzip alle dem Fachmann einschlägig bekannte Techniken der Acrylierung zum Einsatz kommen. In einer Ausführungsform werden Acrylierungen – gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators - in Gegenwart eines Inhibitors und in einer Sauerstoff-haltigen Atmosphäre, etwa Luft, durchgeführt. Beispiele geeigneter Inhibitoren sind dabei 4-Methoxyphenol, Phenothiazin, Hydrochinon, 2,6-di-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2-tert.-Butyl-4-hydroxyanisol, Triphenylphosphit und Dinitrobenzol.

Verwendung

Die erfindungsgemäßen Dispersionen zeichnen sich durch gute Handhabbarkeit und Applizierbarkeit (= Einarbeitbarkeit in anwendungstechnisch brauchbare Systeme) aus und eignen sich zur Beschichtung unterschiedlichster Substrate, insbesondere Holz, Kunststoffe, Metalle, Papier, Karton, Glas, Keramik, Leder, Textilien durch Spritzen, Gießen, Walzen, Rakeln, Streichen und Tauchen.

Den erfindungsgemäßen Dispersionen können gewünschtenfalls weitere beschichtungsübliche Zuschlagstoffe zugesetzt werden wie Photoinitiatoren, Entschäumer, Entlüfter, Verlaufmittel, UV-Absorber und Lichtschutzmittel, Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe, Rheologieadditive, Wachse, Mattierungsmittel, Dispergiermittel, Biozide und Koaleszenzmittel.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung der wie oben beschrieben erhältlichen wässrigen Dispersionen von Epoxyacrylaten als strahlungshärtbare Massen für Beschichtungssysteme wie pigmentierte und unpigmentierte Lacke und Beschichtungsmassen sowie Farben und dergleichen.

Insbesondere eignen sich die wässrigen Dispersionen der Epoxyacrylate zur Beschichtung von Holz, sowohl als Primer als auch als Topcoat. Generell wurde eine

ausgezeichnete Haftung auf Holz festgestellt. Als Topcoat zeichnen sie sich außerdem durch sehr hohen Glanz und gute chemische Resistenz (zum Beispiel gegen Essigsäure, Ammoniak und Ethanol), ferner durch gute Kratz- und Abriebfestigkeit aus.

5

Verfahren

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung wässriger, strahlungshärtbarer, Epoxyacrylat-Dispersionen enthaltend (a) ein Epoxyacrylatharz (P*) mit mindestens 2 Acrylatgruppen pro Molekül, wobei dieses Epoxyacrylatharz bei 25 °C in Wasser nicht selbst-dispergierend ist, und (b) einen Dispergator (D*) mit mindestens 1 Acrylatgruppe pro Molekül, indem man

10

zunächst in einer ersten Stufe (i)

- ein oder mehrere Verbindungen (A), die ausgewählt sind aus der Gruppe der nicht-ionischen Verbindungen, die einen HLB-Wert von weniger als 12 haben und pro Molekül mindestens zwei Oxirangruppen enthalten, mit
- ein oder mehrere Verbindungen (B), die ausgewählt sind aus der Gruppe der nicht-ionischen Verbindungen, die einen HLB-Wert im Bereich von 12 bis 20 aufweisen und pro Molekül mindestens eine H-acide Gruppen (ZH) enthalten

15

- gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators - umsetzt, wobei man die Verbindungen (A) und (B) in einem Äquivalentverhältnis $\text{EpO(A)} : \text{ZH (B)}$ im Bereich von 1,3 : 1 bis 400 :1 einsetzt,

20

die erhaltene Reaktionsmischung, in einer zweiten Stufe (ii)

- mit ein oder mehreren nichtionischen Verbindungen, die einen HLB-Wert von weniger als 12 haben und pro Molekül mindestens zwei Oxirangruppen enthalten (Verbindungen A) und

- mit ein oder mehreren Verbindungen (C), die ausgewählt sind aus der Gruppe der nichtionischen Verbindungen, die einen HLB-Wert von weniger als 12 haben und die pro Molekül mindestens zwei H-acide Gruppen enthalten,

5 - gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators - umsetzt, wobei man die Verbindungen (A) und (C) in einem Äquivalentverhältnis $\text{EpO(A)} : \text{ZH (C)}$ im Bereich von 1,1 : 1 bis 20 : 1 einsetzt,

die erhaltene Reaktionsmischung in einer dritten Stufe (iii)

- gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators – mit Acrylsäure unter Ringöffnung aller Epoxygruppen umgesetzt,

10 die erhaltene Reaktionsmischung in einer vierten Stufe (iv)

in Wasser dispergiert.

Beispiele

5

1. Eingesetzte Substanzen

- **Pluronic® F 88** - difunktionelles EO/PO/EO-Blockcopolymer mit terminalen Hydroxygruppen, Molgewicht ca. 11000, von Fa. BASF
- **D.E.R.TM 331TM** - Bisphenol A Diglycidylether, von Fa. Dow Chemical
- 10 • **Anchor® 1040** Curing Agent - modifizierter Aminkomplex von Bortrifluorid, von Fa. Air Products
- **Bisphenol A** – von Fa. Bayer MaterialScience
- **Triphenylphosphin** - von Fa. Arkema
- **4-Methoxyphenol** - von Fa. Acros Organics
- 15 • **Acrylsäure** - stabilisiert mit 200 ppm 4-Methoxyphenol, von Fa. BASF
- **Ethoxypropanol** – von Fa. Brenntag
- **Chem® Res E 20** - Bisphenol A Diglycidylether, von Fa. Cognis
- **WUQ** - Kondensationsprodukt von propoxyliertem Pentaerythrit (5 PO-Einheiten im Durchschnitt) mit Epichlorhydrin, von Fa.Cognis
- 20 • **Jeffamin® M-2070** – monofunktionelles EO/PO-Blockcopolymer mit terminaler Amingruppe, Molgewicht ca. 2000, von Fa.Huntsmann
- **PU-Acrylat-Dispersion** - Bayhydrol® UV 2282, eine strahlenhärtbare, ionische Polyurethanacrylat-Dispersion der Fa. Bayer MaterialScience mit 39% Festkörper und einem pH-Wert von 7,4. Wurde eingesetzt als Referenzprodukt zur Charakterisierung der Materialeigenschaften des erfindungsgemäßen Beispiels (vergleiche im
- 25 • **untenstehenden Datenteil unter Nr. 3.)**

2. Mess- und Prüfmethode

Säurezahl: nach NF EN ISO 660

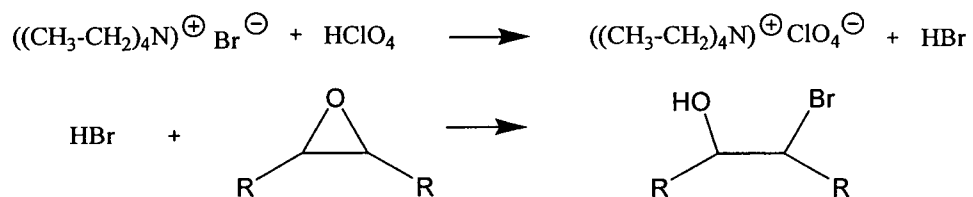
5 **Viskosität:** bestimmt bei 25 °C nach ISO 3219

Alle Viskositäten wurden gemessen bei einem Schergefälle von 40 sec^{-1} auf einem Bohlin C-VOR Rheometer der Fa. Malvern Instruments.

Epoxidgehalt

10 Zur Charakterisierung des Gehalts von Verbindungen an Oxirangruppen („Epoxidgruppen“) wurde eine Epoxidtitration durchgeführt. Die dabei erhaltene Epoxidzahl (%EpO) gibt an, wie viel Gramm Oxiran-Sauerstoff in 100 Gramm einer Probe enthalten sind.

15 Der Titration liegt folgendes Prinzip zu Grunde: Man fügt eine Lösung mit überschüssigem Tetraethylammoniumbromid zur Probe, die Oxiranringe enthält. Danach titriert man die Mischung mit einer Lösung von Perchlorsäure in Eisessig, wobei eine äquimolare Menge Bromwasserstoff freigesetzt wird. Der Bromwasserstoff reagiert unter Ringöffnung mit den Oxiranringen und bildet das entsprechende Bromhydrin.



20

Als Indikator setzt man Kristallviolett ein. Die Bestimmung setzt die Abwesenheit von Wasser, Basen und Aminen voraus.

25 Es kamen folgende Reagentien zum Einsatz: (1) 0,1-N-Perchlorsäure (Fa. Merck) in Eisessig; (2) Tetraethylammoniumbromid (Fa. Fluka) in Form einer Lösung von 100 g

Tetraethylammoniumbromid in 400 ml Eisessig; (3) Kristallviolett (Fa. Merck); zur Herstellung der Indikatorlösung wurden 0,2 g Kristallviolett in 100 ml Eisessig gelöst.

- Durchführung: 0,2 bis 0,5 g der Probe, die Oxiranringe enthält werden in einem Er-
 5 lenmeyerkolben vorgelegt. Die Probe wird in 50 ml wasserfreiem Aceton gelöst. Dann
 fügt man 10 ml Tetraethylammoniumbromidlösung (siehe oben) und 3 Tropfen Kris-
 tallviolettlösung (siehe oben) hinzu. Die Mischung wird mit einer 0,1-N Lösung von
 Perchlorsäure in Eisessig titriert. Der Endpunkt ist erreicht, sobald die Farbe sich von
 blau nach grün ändert.
- 10 Vor Durchführung der eigentlichen Titration führt man eine Blindprobe durch (diese
 enthält keine Oxiranverbindung), um Meßfehler auszuschließen.

Auswertung: Der Epoxidgehalt %EpO wird wie folgt berechnet:

15
$$\% \text{ EpO} = [(a - b) * 0,160] / E$$

- a := Milliliter 0,1 n HClO₄ Lösung, die zur Titration benötigt wird
 b := Milliliter 0,1 n HClO₄ Lösung, die im Blindversuch benötigt wird
 E := Einwaage der Probe in Gramm

20

Epoxid-Äquivalentgewicht

Das Epoxyäquivalentgewicht (EEW) kann aus der Epoxidzahl (siehe oben) wie folgt
 berechnet werden:

25
$$\text{EEW} = 16 * 100 / \% \text{ EpO}$$

Die Dimension des EEW ist g/äq.

30

Phaseninversionstemperatur

Ein Probe der jeweiligen Dispersion wurde bei gegebener Temperatur aus den Reaktor entnommen und ein Tropfen mittels Glasstab in einem Becherglas mit ca. 300 bis 400 ml Wasser verrieben. Dabei zeigt eine rasche sowie vollständige Verteilung des Dis-
5
persionstropfens in Wasser das Vorliegen einer O/W-Dispersion und damit die betref-
fende Phaseninversionstemperatur an. Wenn der Tropfen sich gar nicht verteilt, liegt
weiterhin eine W/O-Dispersion vor und die Phaseninversionstemperatur ist noch nicht
erreicht.

10

pH-Wert: bei 25,0 °C nach ISO 976

Festkörpergehalt: nach ISO 3251

2 g der zu prüfenden Dispersion wurden für 60 Minuten bei 125°C in einem Umluft-
15
trockenschrank getrocknet.

Partikelgrößen-Verteilung

Die Partikelgrößen-Verteilungskurven wurden mittels dynamischer Lichtstreuung bei
25,0 °C mit einem Mastersizer Hydro 2000M der Fa. Malvern Instruments bestimmt.

20

Lagerstabilität

Die zu prüfende Dispersionen wurde in einem verschlossenen Glasgefäß bei gegebener
Temperatur gelagert und nach Ende der Lagerzeit auf Veränderungen hinsichtlich
Teilchengröße und -verteilung, Viskosität, Phasentrennung und Absetzverhalten unter-
25
sucht.

Probenpräparation

Alle Laborprüfungen zur UV-Härtung wurden unter Luft mit einem UV-Bandtrockner
vom Typ M-40-2x1-R-TR-SLC-SO-Inert der Fa. IST Metz durchgeführt, der mit einer

200 Watt/cm Quecksilbermitteldrucklampe ausgerüstet war. Die resultierende Energiedichte wurde bestimmt mit einem UV Power Puck der Fa. EIT durch Aufsummierung der jeweiligen UV-A (320 - 390 nm), UV-B (280 - 320 nm), UV-C (250 - 260 nm) and UV-V (395 - 445 nm) Energiedichten. Alle materialseitigen und anwendungstechnischen Eigenschaften wurden basierend auf Mischungen von 99 Gew.% der betreffenden Dispersion and 1 Gew.% des Photoinitiators Irgacure® 184 der Fa. Ciba ermittelt. Entsprechende Filme wurden durch Rakelaufzüge mit gewünschter Schichtdicke auf dem jeweiligen Substrat hergestellt, dann bei 50°C für 10 Minuten in einem Umluftofen physikalisch getrocknet zur Entfernung des Wassers und anschließend vollständig UV gehärtet bei einer Energiedichte von 1500 mJ/cm². Alle Filme wurden bei 25°C für 24 Stunden vor jeder Messung äquilibriert.

Pendelhärte: nach Persoz nach ISO 1522

Zur Bestimmung der Pendelhärte wurden Filme mit einer Naßschichtdicke von 150 µm auf QD-36 kaltgewalzten Stahlblechen der Fa. Q-Lab hergestellt und nach oben beschriebener Probenverarbeitung einschließlich UV-Härtung vermessen.

Glanz: nach ISO 2813

Zur Bestimmung des Glanzes wurden Filme mit Naßschichtdicken von 12 µm und 150 µm auf Form 2A Opazitätskarten der Fa. Leneta hergestellt und nach oben beschriebener Probenverarbeitung einschließlich UV-Härtung mit dem Glanzmessgerät micro gloss 60° der Fa. BYK-Gardner vermessen.

Chemikalienbeständigkeit: nach DIN 68861-1

Die Chemikalienbeständigkeit wurde ermittelt auf Buche-Substraten, die zuerst mit einem Schleifpapier mit einer P 180 Aluminiumoxid-Körnung vorbehandelt, dann mit der betreffenden Mischung aus Dispersion und Photoinitiator mit einer Naßschichtdicke von 150 µm beschichtet, physikalisch getrocknet und dann UV gehärtet wurden. Nach Schleifen dieser ersten Schicht mit einem Schleifpapier mit einer P 320 Alumini-

umoxid-Körnung wurde eine zweite Schicht der gleichen Mischung aus Dispersion und Photoinitiator mit einer Naßschichtdicke von 150 µm aufgetragen, physikalisch getrocknet und zum Abschluß UV gehärtet. Die Chemikalienbeständigkeit wurde dann entsprechend DIN 68861-1 ermittelt, nachdem die beschichteten Proben für 1 Woche
5 bei 25°C zur Konditionierung gelagert worden waren.

Haftung auf Metall: nach ISO 2409

Zur Ermittlung der Haftung auf Metall wurden zunächst Filme mit einer Naßschichtdicke von 150 µm auf QD-36 kaltgewalzten Stahlblechen, auf S-36-I eisenphosphatierten
10 Stahlblechen, auf A-36 Aluminiumblechen und ALQ-36 chromatierten Aluminiumblechen der Fa. Q-Lab hergestellt. Nach der oben beschriebenen Probenverarbeitung einschließlich UV-Härtung wurde die Haftung mittels Gitterschnitt-Prüfung mit dem Klebeband Scotch® Crystal Clear der Fa. 3M bestimmt.

15

3. Beispiele

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

20 Stufe (i):

14,852 kg Pluronic® F 88 und 10,043 kg D.E.R.TM 331TM wurden unter Stickstoff-Atmosphäre in einem beheizbaren Reaktor vorgelegt und auf 100°C unter langsamem Rühren erwärmt, bis eine klare Schmelze entstanden ist. Dann wurden 0,11 kg des Katalysators Anchor® 1040 Curing Agent zugegeben und auf 140°C erwärmt. Die Reaktion setzte umgehend ein, wobei die Exothermie gering war. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur von 140°C wurde eine Probe zur Bestimmung des Epoxidgehaltes entnommen sowie dann stündlich im weiteren Reaktionsverlauf. Nach Erreichen des gewünschten Epoxidgehaltes (nach ca. 5 Stunden) im Bereich von 2,86 – 2,96 %EpO wurde sofort abgekühlt und bei 90°C zu reinen Verdünnungszwecken 24,995 kg

D.E.R.TM 331TM zugegeben. Das gelblich viskose, leicht trübe Endprodukt wurde bei 60°C über einen groben Filterbeutel abfiltriert, da es ab 40°C zu kristallisieren begann und bei Raumtemperatur fest ist. Das Endprodukt wies eine Viskosität von 3500 mPas bei 40°C auf und das Epoxid-Äquivalentgewicht (EEW) lag bei 286 g/äq.

5

Stufe (ii):

37,51 kg D.E.R.TM 331TM, 13,75 kg des Produktes aus Stufe (i), 14,02 kg Bisphenol A und 0,078 kg des Katalysators Triphenylphosphin wurden in einen beheizbaren Reaktor unter Stickstoff-Atmosphäre gefüllt und unter Rühren homogenisiert. Der Reaktorinhalt wurde dann auf 140°C erhitzt, wobei die Exothermie der Reaktion den Reaktorinhalt bis etwa 160°C aufheizte. Nach Durchlaufen der Exothermie wurde der Reaktorinhalt noch für 0,5 h auf 160°C gehalten.

Danach wurde eine Probe zur Bestimmung des Epoxidgehaltes entnommen; sobald dieser im Bereich von 2,80 – 3,20 % EpO lag, wurde der Reaktorinhalt auf 90 - 95°C abgekühlt. Bei Erreichen von 100°C wurden 0,19 kg des Inhibitors 4-Methoxyphenol zugeben und mit der Einleitung von Luft in die Reaktionsmischung begonnen.

Stufe (iii):

0,37 kg des Katalysators Triphenylphosphin wurden in 9,06 kg Acrylsäure gelöst und die Hälfte dieser Lösung nach Erreichen der Solltemperatur des Reaktorinhaltes von 90 bis 95°C über eine Dosiervorlage innerhalb von 10 Minuten langsam zugegeben. Nach 2 h Reaktionszeit bei 90 - 95°C wurde die andere Hälfte in der gleichen Weise zugegeben. Der Reaktorinhalt wurde so lange bei 90 bis 95°C weitergerührt, bis der Epoxidgehalt unter 0,2 % EpO gesunken war, wobei die Säurezahl nicht unter 1 mg KOH/g fallen darf, was etwa 10 - 15 h dauerte.

Stufe (iv):

Danach wurden bei 85°C langsam unter Rühren 9,3 kg Ethoxypropanol zudosiert, 0,5 h weiter gerührt und schnell 11,36 kg entionisiertes Wasser zugesetzt. Dabei bildete sich

eine homogene W/O-Dispersion und die Temperatur des Reaktorinhaltes fiel auf 75°C ab. Der Reaktorinhalt wurde dann weiter auf 55°C abgekühlt. Bei der Absenkung der Temperatur entstand über eine Phaseninversion eine O/W-Dispersion, was von einem starken Viskositätsanstieg begleitet war. Die Phaseninversionstemperatur lag bei 60°C
5 Nach Erreichen von 55°C wurde noch 0,5 h gerührt. Dann wurden 17,95 kg entionisiertes Wasser über einen Zeitraum von 1 h langsam zugegeben, wobei die Viskosität stark absank. Danach wurden innerhalb einer weiteren Stunde 35,91 kg entionisiertes Wasser zugesetzt und noch 1 h nachgerührt. Anschließend wurde die entstandene Epoxyacrylat-Dispersion über einen Filter DS 900 der Fa. SeitzSchenck abfiltriert.

10 Das Endprodukt hatte bei 25 °C eine Viskosität von 148 mPa·s und einen pH-Wert von 6,51. Es wies zudem einen Festkörpergehalt von 49.0 Gew.% auf sowie eine mittlere Teilchengröße D_{50} von 425 nm.

15 **Beispiel 2 (zum Vergleich)**
Zu Vergleichszwecken wurde eine Epoxyacrylat-Dispersion gemäß WO 2006/056331 hergestellt und zwar wie folgt:

20 30,00 kg Chem® Res E 20 und 0.046 kg WUQ wurden in einen beheizbaren Reaktor unter Stickstoff-Atmosphäre gefüllt und unter Rühren homogenisiert. Anschließend wurden 7,35 kg Jeffamine® M-2070, 7,70 kg Bisphenol A und 0,033 kg des Katalysators Triphenylphosphin zugeben und der Reaktorinhalt auf 150°C erhitzt, wobei die Exothermie der Reaktion den Reaktorinhalt bis auf etwa 165 bis 170°C aufheizte.
25 Nach Durchlaufen der Exothermie wurde der Reaktorinhalt noch für 0.5 h bei 165 bis 170°C gehalten. Danach wurde eine Probe zur Bestimmung des Epoxidgehaltes entnommen. Sobald dieser bei 2,80 bis 3,20 % EpO lag, wurde der Reaktorinhalt auf 85 - 90°C abgekühlt. Bei 85 bis 90°C wurden 0,13 kg des Inhibitors 4-Methoxyphenol zugegeben und mit der Einleitung von Luft begonnen. Innerhalb von 0,5 h wurde bei 85

bis 90°C eine Mischung aus 0,37 kg des Katalysators Triphenylphosphin und 9,55 kg Acrylsäure über eine Dosiervorlage langsam zugegeben. Der Reaktorinhalt wurde so lange bei 90 bis 95°C weitergerührt, bis der Epoxidgehalt unter 0,2 % EpO gesunken war, wobei die Säurezahl nicht unter 1 mg KOH/g fallen darf, was etwa 10 - 16 h dauerte, dann wurden 6,47 kg Ethoxypropanol zugesetzt.

Nach Abkühlen auf 80°C wurden 8,87 kg entionisiertes Wasser zugesetzt, wobei die Viskosität der Mischung absank. Bei der Absenkung der Temperatur entstand über eine Phaseninversion eine o/w Dispersion, was von einem starken Viskositätsanstieg begleitet war. Die Phaseninversionstemperatur lag bei 30°C. Dann wurde bei 30°C noch 0.5 h weitergerührt. Anschließend wurden noch 36,76 kg entionisiertes Wasser zugegeben. Die entstandene Epoxyacrylat-Dispersion wurde über einen Filter DS 900 der Fa. SeitzSchenck abfiltriert.

Das Endprodukt hatte bei 25 °C eine Viskosität von 450 mPa·s, einen pH-Wert von 5,7 und wies einen Festkörpergehalt von 50,5 Gew.% auf sowie eine mittlere Teilchengröße D50 von 550 µm.

20

Eigenschaften und Anwendungsbeispiele

Phaseninversionstemperatur

	Phaseninversionstemperatur
Beispiel 1 (erfindungsgemäß)	60 °C
Beispiel 2 (zum Vergleich)	30 °C

Das erfindungsgemäße Beispiel zeigt eine deutlich höhere Phaseninversionstemperatur als das nicht erfindungsgemäße Vergleichsbeispiel, die mit der Lagerstabilität direkt korreliert ist. Während das erfindungsgemäße Beispiel eine ausgezeichnete, praxisge-

rechte Lagerstabilität von mindestens 6 Monaten aufweist, liegt die des nicht erfindungsgemäßen Vergleichsbeispiels bei weniger als 10 Tagen, was für eine industrielle Anwendbarkeit völlig unzureichend ist. Die mangelhafte Lagerstabilität des nicht erfindungsgemäßen Beispiels äußerte sich in einer visuell klar sichtbaren Phasentrennung.

Lagerstabilität

	Lagerstabilität bei 25 °C					
	1 Tag	10 Tage	28 Tage	2 Monate	4 Monate	6 Monate
Beispiel 1 (erfindungsgemäß)	stabil	stabil	stabil	stabil	stabil	stabil
Beispiel 2 (zum Vergleich)	stabil	nicht stabil	nicht stabil	nicht stabil	nicht stabil	nicht stabil

Die Bestimmung der Pendelhärte nach physikalischer Trocknung und vor UV-Härtung resultierte für das erfindungsgemäße Beispiel in einem bereits klebfreien Film, der zwar noch nicht über die mechanischen und chemischen Beständigkeiten des UVgehärteten Filmes verfügt, dessen mechanische Stabilität aber eine problemlose, sofortige Weiterverarbeitung auf Beschichtungsanlagen zulässt. Das nicht erfindungsgemäße Beispiel lieferte dagegen nach physikalischer Trocknung und vor UV-Härtung einen so klebrigen Film, dass eine Pendelhärtemessung nicht möglich war, was eine schnelle Weiterverarbeitung auf Beschichtungsanlagen ausschließt. Die erreichbaren Pendelhärten nach physikalischer Trocknung und UV-Härtung liegen auf vergleichbarem Niveau, auch wenn das erfindungsgemäße Beispiel selbst hier einen kleinen Vorteil aufweist.

Pendelhärte nach Persoz

	Pendelhärte nach Persoz	
	nach physikalischer Trocknung und vor UV-Härtung	nach physikalischer Trocknung und nach UV-Härtung
Beispiel 1 (erfindungsgemäß)	53 sec	268 sec
Beispiel 2 (zum Vergleich)	< 5 sec	259 sec

Die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Dispersion gegenüber der Vergleichsdispersion ist hinsichtlich der Pendelhärte nach physikalischer Trocknung und vor UV-Härtung um Größenordnungen besser.

Die nachfolgenden Daten illustrieren: Bei den anwendungstechnischen Eigenschaften Pendelhärte und Glanz übertrifft die erfindungsgemäße, nichtionische Dispersion die als Standard herangezogene kommerziell erhältliche, ionische Polyurethanacrylat-Dispersion in allen Bewertungskriterien.

Pendelhärte nach Persoz

	Pendelhärte nach Persoz	
	nach physikalischer Trocknung und vor UV-Härtung	nach physikalischer Trocknung und nach UV-Härtung
Beispiel 1 (erfindungsgemäß)	53 sec	268 sec
PU-Acrylat-Dispersion	26 sec	247 sec

15

Glanz

	Glanz	
	Beispiel 1 (erfindungsgemäß)	PU-Acrylat-Dispersion
12 µm Naßschichtdicke	101	87
150 µm Naßschichtdicke	99	89

Chemikalienbeständigkeit

	Einwirkzeit	Beispiel 1 (erfindungsgemäß)	PU-Acrylat- Dispersion
Essigsäurelösung, 10 Gew.%	1 h	0	0
Ammoniaklösung, 10 Gew.%	2 min	0	0
wäßrige Ethanollösung, 48 Vol.%	1 h	0	0
Rotwein	6 h	0	0
Kaffee	16 h	0	0
Kondensmilch , 10% Fett	16 h	0	0
deionisiertes Wasser	16 h	0	0
Ethylacetat - Butylacetat, 1:1 (Vol.%)	10 sec	0	0
Butter	16 h	0	0
Olivenöl	16 h	0	0
Senf	6 h	0	0

In der Holzbeschichtung für hochwertige Möbeloberflächen sind die Chemikalienbe-
 ständigkeiten über die Norm DIN 68861-1 definiert, wo für qualitativ anspruchsvolle
 5 Anwendungen das Niveau 1 B zu erreichen ist, dem die in der vorangehenden Tabelle
 aufgeführten Einwirkzeiten bestimmter Chemikalien entsprechen. Die Bewertungsstu-
 fen reichen von 5 = starke optisch sichtbare Veränderungen der beschichteten Oberflä-
 che oder Zerstörung bis hin zur Stufe 0 = keine optisch sichtbaren Veränderungen der
 10 beschichteten Oberfläche. Die PU-Acrylat-Dispersion ist im Holzbeschichtungsmarkt
 bekannt dafür, das hohe Niveau 1 B zu erreichen. Mit der erfindungsgemäßen Disper-
 sion lassen sich ebenfalls die gleichen, exzellenten chemischen Beständigkeiten erzie-
 len, die in der Holzbeschichtungsindustrie unerlässlich sind.

Haftung auf Metall

	Beispiel 1 (erfindungsgemäß)			PU-Acrylat-Dispersion		
	sofort	nach 24 h	nach 72 h	sofort	nach 24 h	nach 72 h
kaltgewalzter Stahl	0	0	0	4	2	0
eisenphosphatierter Stahl	0	0	0	2	0	0
Aluminium	0	0	0	4	2	0
chromatiertes Aluminium	0	0	0	0	0	0

Eine praxisgerechte Haftung auf Metalloberflächen ist für strahlenhärtende Bindemittelsysteme generell ohne spezielle Additive nur sehr schwierig zu realisieren. Ein geeignetes Prüfkriterium zur Bestimmung der Haftung ist der Gitterschnitt-Test, dessen

 5 Bewertungsstufen von 5 = mehr als 65% Filmablösung an den Kanten des Gitterschnittes bis hin zur Stufe 0 = keine Filmablösung an den Kanten des Gitterschnittes reichen. Während die PU-Acrylat-Dispersion und die erfindungsgemäße Dispersion auf verschiedenen, für die Haftung optimierten Aluminium- und Stahlsubstraten eine sehr gute Haftung bereits direkt nach der UV-Härtung zeigen, ist auf den nicht vorbehandelten

 10 Aluminium- und Stahlsubstraten nur für die erfindungsgemäße Dispersion weiterhin eine hervorragende Soforthaftung zu konstatieren. Bei der Polyurethanacrylat-Dispersion entwickelt sich die Haftung erst über einen Zeitraum von mehreren Tagen, so dass eine sofortige Weiterverarbeitung in diesem Fall nicht möglich ist.

15

Patentansprüche

1. Wässrige strahlenhärtbare Epoxyacrylat-Dispersionen enthaltend (a) ein Epoxyacrylatharz (P*) mit mindestens 2 Acrylatgruppen pro Molekül, wobei dieses Epoxyacrylatharz bei 25 °C in Wasser nicht selbst-dispergierend ist, und (b) einen Dispergator (D*) mit mindestens 1 Acrylatgruppe pro Molekül, wobei diese Dispersionen erhältlich sind, indem man
- zunächst in einer ersten Stufe (i) ein oder mehrere Verbindungen (A), die ausgewählt sind aus der Gruppe der nichtionischen Verbindungen, die einen HLB-Wert von weniger als 12 haben und pro Molekül mindestens zwei Oxirangruppen enthalten, mit ein oder mehrere Verbindungen (B), die ausgewählt sind aus der Gruppe der nichtionischen Verbindungen, die einen HLB-Wert im Bereich von 12 bis 20 aufweisen und pro Molekül mindestens eine H-acide Gruppen (ZH) enthalten - gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators - umsetzt, wobei man die Verbindungen (A) und (B) in einem Äquivalentverhältnis $\text{EpO(A)} : \text{ZH (B)}$ im Bereich von 1,3 : 1 bis 400 : 1 einsetzt,
 - die erhaltene Reaktionsmischung, in einer zweiten Stufe (ii) mit ein oder mehreren nichtionischen Verbindungen, die einen HLB-Wert von weniger als 12 haben und pro Molekül mindestens zwei Oxirangruppen enthalten (Verbindungen A) und mit ein oder mehreren Verbindungen (C), die ausgewählt sind aus der Gruppe der nichtionischen Verbindungen, die einen HLB-Wert von weniger als 12 haben und die pro Molekül mindestens zwei H-acide Gruppen enthalten, - gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators - umsetzt, wobei man die Verbindungen (A) und (C) in einem Äquivalentverhältnis $\text{EpO(A)} : \text{ZH (C)}$ im Bereich von 1,1 : 1 bis 20 : 1 einsetzt,
 - die erhaltene Reaktionsmischung in einer dritten Stufe (iii) - gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators - mit Acrylsäure unter Ringöffnung aller Epoxygruppen umsetzt,

- die erhaltene Reaktionsmischung in einer vierten Stufe (iv) in Wasser dispergiert.
2. Epoxyacrylat-Dispersionen nach Anspruch 1, wobei die Verbindungen (A) ausgewählt werden aus der Gruppe der Glycidylether, die zwei oder mehr Glycidylgruppen pro Molekül enthalten.
 3. Epoxyacrylat-Dispersionen nach Anspruch 2, wobei man Bisphenol-A-diglycidylether als Verbindung (A) einsetzt.
 4. Epoxyacrylat-Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Verbindungen (B) ausgewählt werden aus der Gruppe der Polyethylenglykole, EO/PO-Blockcopolymere, PO/EO/PO-Blockcopolymere und EO/PO/EO-Blockcopolymere.
 5. Epoxyacrylat-Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Verbindungen (C) ausgewählt werden aus der Gruppe der Polyole mit zwei oder mehr OH-Gruppen pro Molekül.
 6. Epoxyacrylat-Dispersionen nach Anspruch 5, wobei man Bisphenol A als Verbindung (C) einsetzt.
 7. Epoxyacrylat-Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei man in Stufe (i) einen Katalysator einsetzt.
 8. Epoxyacrylat-Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei man in Stufe (i) die Verbindungen (A) und (B) in einem Äquivalentverhältnis $\text{EpO(A)} : \text{ZH (B)}$ im Bereich von 1,5 : 1 bis 50 : 1 einsetzt.
 9. Epoxyacrylat-Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei man in Stufe (ii) die Verbindungen (A) und (C) in einem Äquivalentverhältnis $\text{EpO(A)} : \text{ZH (C)}$ im Bereich von 1,8 : 1 bis 2,2 : 1 einsetzt.
 10. Verwendung der Epoxyacrylat-Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als strahlungshärtbare Massen für Beschichtungssysteme.
 11. Verwendung nach Anspruch 10, wobei man die Epoxyacrylat-Dispersionen zur Beschichtung von Holz, Metall, Papier oder Karton einsetzt.
 12. Verfahren zur Herstellung wässriger strahlenhärter Epoxyacrylat-Dispersionen enthaltend (a) ein Epoxyacrylatharz (P*) mit mindestens 2 Acrylatgruppen pro Mo-

lekül, wobei dieses Epoxyacrylatharz bei 25 °C in Wasser nicht selbst-dispergierend ist, und (b) einen Dispergator (D*) mit mindestens 1 Acrylatgruppe pro Molekül, indem man

- 5 • zunächst in einer ersten Stufe (i) ein oder mehrere Verbindungen (A), die ausgewählt sind aus der Gruppe der nichtionischen Verbindungen, die einen HLB-Wert von weniger als 12 haben und pro Molekül mindestens zwei Oxirangruppen enthalten, mit ein oder mehrere Verbindungen (B), die ausgewählt sind aus der Gruppe der nichtionischen Verbindungen, die einen HLB-Wert im Bereich von 12 bis 20 aufweisen und pro Molekül mindestens eine H-acide Gruppen (ZH) enthalten - gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators - umsetzt, wobei man die Verbindungen (A) und (B) in einem Äquivalentverhältnis $\text{EpO(A)} : \text{ZH (B)}$ im Bereich von 1,3 : 1 bis 400 : 1 einsetzt,
- 10 • die erhaltene Reaktionsmischung, in einer zweiten Stufe (ii) mit ein oder mehreren nichtionischen Verbindungen, die einen HLB-Wert von weniger als 12 haben und pro Molekül mindestens zwei Oxirangruppen enthalten (Verbindungen A) und mit ein oder mehreren Verbindungen (C), die ausgewählt sind aus der Gruppe der nichtionischen Verbindungen, die einen HLB-Wert von weniger als 12 haben und die pro Molekül mindestens zwei H-acide Gruppen enthalten, - gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators - umsetzt, wobei man die Verbindungen (A) und (C) in einem Äquivalentverhältnis $\text{EpO(A)} : \text{ZH (C)}$ im Bereich von 1,1 : 1 bis 20 : 1 einsetzt,
- 15 • die erhaltene Reaktionsmischung in einer dritten Stufe (iii) - gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators - mit Acrylsäure unter Ringöffnung aller Epoxygruppen umsetzt,
- 20 • die erhaltene Reaktionsmischung in einer vierten Stufe (iv) in Wasser dispergiert.
- 25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/005601

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08G59/14 C08G59/18 C09D5/02 C08L67/07 C08L71/12
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G C09D C08L

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	WO 2004/037935 A1 (SURFACE SPECIALTIES AUSTRIA [AT]; AWAD RAMI-RAIMUND [AT]; LUNZER FLORI) 6 May 2004 (2004-05-06) page 2, paragraph 6 - page 3, paragraph 1 page 11; examples 1,2	1-12
X	DE 43 43 885 A1 (HOECHST AG [DE]) 29 June 1995 (1995-06-29) page 6 - page 7; examples B1-B3, E1-E4 page 4, line 47 - line 52 page 7; examples D1-D6	1-12
A	WO 2006/056331 A1 (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE]; COGNIS FRANCE SAS [FR]) 1 June 2006 (2006-06-01) cited in the application claims 1-3,5-6	1-12
	-/--	

 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

28 October 2010

Date of mailing of the international search report

05/11/2010

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

Mill, Sibel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/005601

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 272 595 A2 (HOECHST AG [DE]) 29 June 1988 (1988-06-29) claims 1,17,20 -----	1-12
A	DATABASE WPI Week 197617 Thomson Scientific, London, GB; AN 1976-30783X XP002579051 & JP 51 028198 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) 9 March 1976 (1976-03-09) * abstract	1-12
A	-& JP 51 028198 A (MITSUBISHI RAYON CO) 9 March 1976 (1976-03-09) -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2010/005601

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004037935	A1	06-05-2004	AT 504465 A1 15-05-2008
			AU 2003276119 A1 13-05-2004
			BR 0306519 A 30-11-2004
			CA 2502961 A1 06-05-2004
			CN 1705723 A 07-12-2005
			EP 1556450 A1 27-07-2005
			JP 2006503944 T 02-02-2006
			KR 20050083790 A 26-08-2005
			MX PA05004190 A 08-06-2005
			US 2005287302 A1 29-12-2005
DE 4343885	A1	29-06-1995	EP 0661314 A1 05-07-1995
			JP 7278242 A 24-10-1995
			US 5548005 A 20-08-1996
WO 2006056331	A1	01-06-2006	EP 1814956 A1 08-08-2007
			FR 2878251 A1 26-05-2006
			US 2008095946 A1 24-04-2008
EP 0272595	A2	29-06-1988	CA 1300782 C 12-05-1992
			DE 3643751 A1 23-06-1988
			ES 2061477 T3 16-12-1994
			JP 2534286 B2 11-09-1996
			JP 63168425 A 12-07-1988
			US 4886845 A 12-12-1989
JP 51028198	A	09-03-1976	JP 1128372 C 24-12-1982
			JP 57019126 B 21-04-1982

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/005601

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08G59/14 C08G59/18 C09D5/02 C08L67/07 C08L71/12
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08G C09D C08L

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	WO 2004/037935 A1 (SURFACE SPECIALTIES AUSTRIA [AT]; AWAD RAMI-RAIMUND [AT]; LUNZER FLORI) 6. Mai 2004 (2004-05-06) Seite 2, Absatz 6 - Seite 3, Absatz 1 Seite 11; Beispiele 1,2	1-12
X	DE 43 43 885 A1 (HOECHST AG [DE]) 29. Juni 1995 (1995-06-29) Seite 6 - Seite 7; Beispiele B1-B3, E1-E4 Seite 4, Zeile 47 - Zeile 52 Seite 7; Beispiele D1-D6	1-12
A	WO 2006/056331 A1 (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE]; COGNIS FRANCE SAS [FR]) 1. Juni 2006 (2006-06-01) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-3, 5-6	1-12

-/--

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	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
28. Oktober 2010	05/11/2010
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 Mill, Sibel

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 272 595 A2 (HOECHST AG [DE]) 29. Juni 1988 (1988-06-29) Ansprüche 1,17,20 -----	1-12
A	DATABASE WPI Week 197617 Thomson Scientific, London, GB; AN 1976-30783X XP002579051 & JP 51 028198 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) 9. März 1976 (1976-03-09) * Zusammenfassung	1-12
A	-& JP 51 028198 A (MITSUBISHI RAYON CO) 9. März 1976 (1976-03-09) -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/005601

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004037935 A1	06-05-2004	AT 504465 A1	15-05-2008
		AU 2003276119 A1	13-05-2004
		BR 0306519 A	30-11-2004
		CA 2502961 A1	06-05-2004
		CN 1705723 A	07-12-2005
		EP 1556450 A1	27-07-2005
		JP 2006503944 T	02-02-2006
		KR 20050083790 A	26-08-2005
		MX PA05004190 A	08-06-2005
		US 2005287302 A1	29-12-2005
DE 4343885 A1	29-06-1995	EP 0661314 A1	05-07-1995
		JP 7278242 A	24-10-1995
		US 5548005 A	20-08-1996
WO 2006056331 A1	01-06-2006	EP 1814956 A1	08-08-2007
		FR 2878251 A1	26-05-2006
		US 2008095946 A1	24-04-2008
EP 0272595 A2	29-06-1988	CA 1300782 C	12-05-1992
		DE 3643751 A1	23-06-1988
		ES 2061477 T3	16-12-1994
		JP 2534286 B2	11-09-1996
		JP 63168425 A	12-07-1988
		US 4886845 A	12-12-1989
JP 51028198 A	09-03-1976	JP 1128372 C	24-12-1982
		JP 57019126 B	21-04-1982