

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. September 2006 (21.09.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2006/097378 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
**C08G 65/26** (2006.01)      **C09D 17/00** (2006.01)  
**C08G 6/02** (2006.01)

(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, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, 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, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/050436

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. Januar 2006 (25.01.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2005 012 315.5 17. März 2005 (17.03.2005) 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): WENNING, Andreas [DE/DE]; Alter Sportplatz 13 A, 48301 Nottuln (DE). LOEST, Dietmar [DE/DE]; Hülsenweg 100, 48249 Dülmen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: DEGUSSA AG; Intellectual Property Management, Patente + Marken, Bau 1042 - Pb 15, 45764 Marl (DE).

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

WO 2006/097378 A1

(54) Title: COMPOSITIONS FOR PRODUCING UNIVERSAL PIGMENT PREPARATIONS

(54) Bezeichnung: ZUSAMMENSETZUNGEN ZUR HERSTELLUNG VON UNIVERSALPIGMENTPRÄPARATIONEN

(57) Abstract: The invention relates to novel compositions with excellent binding agent, cross-linking and dispersant properties for producing practically foam-free aqueous pigment preparations, pigment preparations that contain solvents and pigment preparations that are devoid of solvents.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft neue Zusammensetzungen mit guten Bindemittel-, Netz- und Dispergiereigenchaften für praktisch schaumfreie wässrige als auch lösemittelhaltige und lösemittelfreie Pigmentpräparationen.

## **Zusammensetzungen zur Herstellung von Universalpigmentpräparationen**

Die Erfindung betrifft neue Zusammensetzungen mit guten Bindemittel-, Netz- und Dispergiereigenschaften für praktisch schaumfreie wässrige als auch lösemittelhaltige und  
5 lösemittelfreie Pigmentpräparationen.

Für die Dispergierung von Füllstoffen und Pigmenten in flüssigen Medien bedient man sich in der Regel Dispergiermitteln, um so die für eine effektive Dispergierung der Feststoffe benötigten mechanischen Scherkräfte zu reduzieren und gleichzeitig möglichst hohe Füllgrade  
10 zu realisieren. Die Dispergiermittel unterstützen das Aufbrechen von Agglomeraten, benetzen und/oder belegen als oberflächenaktive Verbindungen die Oberfläche der zu dispergierenden Partikel und stabilisieren diese gegen eine unerwünschte Reagglomeration.

Netz- und Dispergiermittel erleichtern bei der Herstellung von Farben und Lacken die  
15 Einarbeitung von Pigmenten und Füllstoffen, die als wichtige Formulierungsbestandteile das optische Erscheinungsbild und die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Beschichtungen wesentlich bestimmen. Für eine optimale Ausnutzung müssen diese Feststoffe zum einen gleichmäßig in Lacken und Farben verteilt werden, zum anderen muss die einmal erreichte  
20 Verteilung stabilisiert werden. Die stabilisierende Komponente wird in vielen Fällen auch von Bindemittelkomponenten wahrgenommen. Derartige Bindemittel sind auch deshalb wertvolle Komponenten für Beschichtungsstoffe, weil sie zu einer schnelleren Trocknung und zur Erhöhung der Härte der resultierenden Filme beitragen.

Wichtig für eine Anwendung in Universalpigmentpräparationen ist erstens eine universelle  
25 Verträglichkeit mit anderen Bindemitteln - wie z. B. mit den bedeutenden Langölalkydhärsen, Pflanzenölen, Kohlenwasserstoffhärsen, Acrylathärsen und Polyamiden – zweitens und eine universelle Löslichkeit in organischen Lösemitteln, wie z. B. in den aus ökologischen und toxikologischen Gründen häufig eingesetzten Reinaliphäten und Testbenzinen. Solche in  
30 Pigmentpräparationen verwendbare Bindemittel mit universeller Verträglichkeit und Löslichkeit werden z. B. in der DE 44 04 809 beschrieben.

Als Dispergiermittel für Universalpigmentpräparationen werden insbesondere

Alkylphenolethoxylate oder Fettalkoholalkoxylate eingesetzt, die zu einer sterischen Stabilisierung erreichter Pigmentverteilungen beitragen. Die sehr leistungsfähigen Alkylphenolethoxylate sind aus ökotoxikologischen Gründen in die Kritik geraten. Ihr Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln ist in vielen Ländern bereits verboten. Für die Lack- und Farbenindustrie ist ähnliches zu erwarten. Fettalkoholethoxylate erreichen in vielen Fällen nicht die guten pigmentbenetzenden Eigenschaften der Alkylphenolethoxylate, da es ihnen an adsorptionsfähigen Gruppen fehlt. Insbesondere der nicht adsorbierte Teil dieser Produktgruppe stabilisiert zudem in unerwünschter Weise den Schaum in wässrigen Pigmentpräparationen.

10

Blockcopolymere Polyalkylenoxide sind toxikologisch unbedenklich, stark adsorptionsfähig aber weniger schaumstabilisierend. Sie werden z. B. in der EP 1 078 946 beschrieben. Eine vollständige Niederschlagung der Schaumbildung können diese Produkte aber nicht erreichen. Daher müssen den wässrigen Pigmentpräparationen auch hier entschäumungsaktive Substanzen zugesetzt werden. Diese Substanzen haben jedoch andere negative Begleiterscheinungen wie unerwünschte Oberflächendefekte. Ein Einsatz vieler Dispergieradditive scheidet aus, da die Wasserfestigkeit oder die Lichtbeständigkeit von Beschichtungen negativ beeinflusst wird.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, eine Zusammensetzung zu finden, die über gute Bindemitteleigenschaften einerseits und andererseits gleichzeitig über gute Netzeigenschaften und Dispergiereigenschaften verfügt.

Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe konnte überraschenderweise durch den Einsatz einer Kombination von blockcopolymeren, styrenoxidhaltigen Polyalkylenoxiden und Keton-Aldehyd-Harzen, gelöst werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Kombination von blockcopolymeren, styrenoxidhaltigen Polyalkylenoxiden mit Keton-Aldehyd-Harzen hervorragend geeignet ist als Dispergiermittel sowohl für lösemittelfreie, lösemittelhaltige als auch für wässrige Universalpigmentpräparationen.

Es wurde eine breite Verträglichkeit mit Bindemitteln und Löslichkeit in für

Universalpigmentpräparationen verwendeten organischen Lösemitteln und Wasser gefunden. Außerdem wird die Schaumbildung in wässrigen Pigmentpräparationen sehr effizient unterdrückt. Die Eigenschaften von Beschichtungsstoffen, wie Antrocknung und Härte werden positiv beeinflusst, wenn diese die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthalten. Es war bei 5 Kenntnis des Standes der Technik nicht vorhersehbar, dass die Kombination der Einzelkomponenten zu der Zusammensetzung führt, welche über die genannte Summe der Eigenschaften verfügt.

Gegenstand der Erfindung sind Zusammensetzungen, im Wesentlichen enthaltend

10

- A) 95 bis 5 Gew.-% mindestens eines blockcopolymeren, styrenoxidhaltigen Polyalkylenoxids,  
und
- B) 5 bis 95 Gew.-% eines Keton-Aldehyd-Harzes,
- 15 und
- C) 0 bis 80 Gew.-% mindestens eines Lösemittels ,  
wobei die Summe der Gewichtsangaben von Komponente A) bis C) 100 Gew.-% beträgt.

20

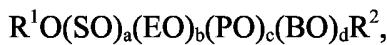
Da sowohl blockcopolymere, styrenoxidhaltige Polyalkylenoxide als auch Keton-Aldehyd-Harze in Wasser unlöslich sind, war es völlig überraschend, dass eine Kombination beider Verbindungen in Wasser löslich ist und einen Einsatz in wässrigen Pigmentpräparationen erlaubt.

25

Prinzipiell sind alle blockcopolymeren, styrenoxidhaltigen Polyalkylenoxide als Komponente A) geeignet.

Die in der Erfindung bevorzugt verwendeten blockcopolymeren, styrenoxidhaltigen Polyalkylenoxide A) werden z. B. in der EP 1 078 946 beschrieben. Sie besitzen die allgemeine Formel I:

30



wobei R<sup>1</sup> ein geradkettiger oder verzweigter oder cycloaliphatischer Rest mit 8 bis 13 Kohlenstoffatomen bedeutet,

R<sup>2</sup> = Wasserstoff, ein Acrylrest, Alkylrest oder Carbonsäurerest mit jeweils 1 bis 8 C-Atomen  
5 bedeutet,

SO = Stryrenoxid,

EO = Ethylenoxid,

PO = Propylenoxid,

BO = Butylenoxid und

10 a = 1 bis 1,9,

b = 3 bis 50,

c = 0 bis 3,

d = 0 bis 3

bedeutet,

15 wobei a, c oder d von 0 verschieden, und b >= a+c+d ist.

Prinzipiell sind alle Keton-Aldehyd-Harze als Komponente B) geeignet.

Die bevorzugten Keton-Aldehyd-Harze B), die in der DE 44 05 809 beschrieben werden,  
20 werden aus cycloaliphatischen Ketonen, Aldehyd und gegebenenfalls weiteren Monomeren hergestellt.

Dabei enthalten diese Keton-Aldehyd-Harze

25 I. 40 bis 100 Mol-%, bezogen auf alle eingesetzten Ketone, mindestens eines alkylsubstituierten Cyclohexanons mit einem oder mehreren Alkylresten mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,

II. 0,8 bis 2,0 mol mindestens eines aliphatischen Aldehyds, bezogen auf 1 mol aller eingesetzten Ketone und

30 III. 0 bis 60 Mol-%, bezogen auf alle eingesetzten Ketone, weitere Ketone mit aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen Kohlenwasserstoffresten, wobei diese gleich oder

verschieden und wiederum mit den genannten Kohlenwasserstoffresten in der Kohlenwasserstoffkette substituiert sein können sowie gegebenenfalls Phenole und/oder Harnstoff oder seine Derivate, enthalten.

- 5 Besonders bevorzugte C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-alkylsubstituierte Cyclohexanone sind 4-tert.-Butylcyclohexanon und 3,3,5-Trimethylcyclohexanon.

Das Mischungsverhältnis der erfindungsgemäß verwendeten blockcopolymeren, styrenoxidhaltigen Polyalkylenoxide und der Keton-Aldehyd-Harze ist 95 : 5 bis 5 : 95.

- 10 Verwendet man in dieser Mischung mehr als 50 Gew.-% Keton-Aldehyd-Harz muss aus Viskositätsgründen ein Hilfslösemittel C) verwendet werden.

Als Komponente C) kommen Wasser und alle organischen Lösemittel in Betracht. Zu den organischen Lösemitteln zählen beispielsweise Alkohole, Ester, Ketone, Ether, Glycolether, 15 aromatische Kohlenwasserstoffe, hydroaromatische Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe, Terpenkohlenwasserstoffe, aliphatische Kohlenwasserstoffe, Esteralkohole, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid.

- Für lösemittelhaltige Pigmentpräparationen sind organische Lösemittel bevorzugt, die 20 ökologisch und toxikologisch unbedenklich sind und die bis zu einem gewissen Grad mit Wasser verträglich bzw. mischbar sind.

- Für wässrige Pigmentpräparationen wird die Mischung aus blockcopolymeren, styrenoxidhaltigen Polyalkylenoxiden A) und Keton-Aldehyd-Harzen B) vorzugsweise so 25 gewählt, dass auf ein organisches Lösemittel als Komponente C) verzichtet werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzungen, im Wesentlichen enthaltend

- 30 A) 95 bis 5 Gew.-% mindestens eines blockcopolymeren, styrenoxidhaltigen Polyalkylenoxids,

und

B) 5 bis 95 Gew.-% eines Keton-Aldehyd-Harzes,

und

C) 0 bis 80 Gew.-% mindestens eines Lösemittels ,

5 wobei die Summe der Gewichtsangaben von Komponente A) bis C) 100 Gew.-% beträgt,

indem die Verbindungen A), B) und C) bei Temperaturen von 20 bis 100 °C in einem Rührkessel gemischt werden.

10 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden in Universalpigmentpräparationen eingesetzt.

Die Zusammensetzung aus blockcopolymeren, styrenoxidhaltigen Polyalkylenoxiden und Keton-Aldehyd-Harzen kann bei der Verwendung entweder vorab mit den zu dispergierenden

15 Pigmenten vermischt oder direkt in dem wässrigen oder lösemittelhaltigen Dispergiermedium vor oder gleichzeitig mit der Zugabe der Pigmente gelöst werden.

Als Pigmente können beispielsweise anorganische oder organische Pigmente sowie Ruße eingesetzt werden.

20

Als anorganische Pigmente seien exemplarisch genannt Titandioxide und Eisenoxide.

In Betracht zu ziehende organische Pigmente sind beispielsweise Azopigmente, Metallkomplex-Pigmente, anthrachinoide Pigmente, Phthalocyaninpigmente, polycyclische

25 Pigmente, insbesondere solche der Thioindigo-, Chinacridon-, Dioxazin-, Pyrrolo-, Naphthalintetracarbonsäure-, Perylen-, Isoamidolin(on)-, Flavanthon-, Pyranthron- oder Isovianthrone-Reihe.

Als Ruße können Gasruße, Flammruße oder Furnaceruße eingesetzt werden. Diese Ruße

30 können zusätzlich nachoxidiert und/oder verperlten sein.

Neben Pigmenten können auch Füllstoffe in dem für den Fachmann bekannten Mengen

mitverwendet werden. Füllstoffe, die in wässrigen und/oder lösemittelhaltigen Lacken dispergiert werden können, sind beispielsweise solche auf Basis von Kaolin, Talkum, Glimmer, andere Silicate, Quarz, Christobalit, Wollastonit, Perlite, Diatomeenerde, Faserfüllstoffe, Aluminiumhydroxid, Bariumsulfat oder Calciumcarbonat.

5

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zeichnen sich durch eine sehr gute Adsorptionsfähigkeit an Pigmenten, eine exzellente Schaumzerstörung und eine niedrige Viskosität aus. Darüber hinaus werden die Trocknungsgeschwindigkeit, Wasser- und Chemikalienbeständigkeit sowie die Härte von Beschichtungen positiv beeinflusst.

10

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

### Beispiele

15

#### 1) Herstellung eines styrenoxidhaltigen Polyalkylenoxids (nicht erfindungsgemäß)

336,4 g (2,34 mol) Trimethylcyclohexanol und 16,3 g (0,23 mol) Kaliummethyletat wurden in einen Reaktor gegeben. Nach sorgfältiger Spülung mit Reinstickstoff wurde auf 110 °C erhitzt, und es wurden 308,2 g (2,554 mol) Styrenoxid innerhalb einer Stunde zugegeben. Nach zwei

20

weiteren Stunden war die Anlagerung des Styrenoxids beendet, erkennbar an einem Restgehalt an Styrenoxid, der laut Gaschromatogramm < 0,1 Gew.-% lag. Anschließend wurden 339,2 g (7,71 Mol) Ethylenoxid so schnell in den Reaktor dosiert, dass die Innentemperatur 120 °C und der Druck 6 bar nicht überschritt. Nach vollständiger Einleitung des Ethylenoxids wurde die Temperatur so lange auf 115 °C gehalten, bis ein konstanter Manometerdruck das Ende der

25

Nachreaktion anzeigen. Schließlich wurden bei 80 bis 90 °C die nicht umgesetzten Restmonomere im Vakuum entfernt. Das erhaltene Produkt wurde mit Hilfe von Phosphorsäure neutralisiert und das Wasser durch Destillation, das entstandene Kaliumphosphat durch Filtration zusammen mit einem Filterhilfsmittel entfernt. Das Molekulargewicht aus der Bestimmung der Hydroxylzahl bei einer angenommenen

30

Funktionalität von 1 betrug  $M = 467 \text{ g/mol}$ .

**2) Herstellung eines Keton-Aldehyd-Harzes (nicht erfindungsgemäß)**

176,7 g 4-tert-Butylcyclohexanon, 481,7 g 3,3,5-Trimethylcyclohexanon, 112,4 g Cyclohexanon und 373,1 g einer 30 Gew.-%igen Formalinlösung wurden vorgelegt und auf 60 °C erhitzt. Danach wurden 114,5 g einer 50 Gew.-%igen Natriumhydroxidlösung innerhalb 5 von 15 min zugetropft und auf 80 °C erhitzt. Im Anschluss wurde innerhalb von 90 min 200,0 g der Formalinlösung zugetropft und 4 Stunden unter Rückfluss bei 85 °C gehalten. Das entstandene Harz wurde nach Zugabe von Eisessig mit Wasser neutralgewaschen. Nach Destillation resultierte ein hellgelbes, sprödes Harze mit einem Erweichungspunkt von 85 °C.

**10 3) Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung**

600 g des styrenoxidhaltigen Polyalkylenoxids aus Beispiel 1) und 400 g des Keton-Aldehyd-Harzes aus Beispiel 2) wurden unter Rühren bei 80 °C miteinander gemischt. Das Produkt war klar und hatte bei 23 °C eine Viskosität von 13446 mPa s.

**15 4) Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung mit Bindemittel- und Dispergiereigenschaften**

500 g des styrenoxidhaltigen Polyalkylenoxids aus Beispiel 1) und 500 g des Keton-Aldehyd-Harzes aus Beispiel 2) wurden unter Rühren bei 80 °C miteinander gemischt. Das Produkt war klar und hatte bei 23 °C eine Viskosität von 88810 mPa s.

20

Zur Überprüfung der Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung als Dispergieradditive mit Bindemitteleigenschaften sowie der Vergleichsverbindungen wurde wie folgt vorgegangen:

**25 5) Herstellung der Pigmentpräparationen**

Dazu wurden die jeweiligen Additive mit Wasser und/oder organischem Lösemittel gemischt und danach die Pigmente zugegeben. Die Dispergierung erfolgte nach Zugabe von 2 mm Glasperlen 30 min bei 35 °C und 3000 U/min in einem Dispermaten. Die wässrigen Pigmentpräparationen wurden mit einer Mischung aus Dimethylaminoethanol und Wasser

30 (1 : 1 Gew.-%) auf einen pH-Wert von ca. 9 eingestellt.

**5A) Formulierung einer wässrigen, schwarzen Pigmentpräparation (erfindungsgemäß)**

- 62,9 g Wasser  
8,0 g erfindungsgemäße Zusammensetzung aus Beispiel 3)  
20,0 g Spezialschwarz 4 (Degussa AG)

5

Diese schwarze Pigmentpräparation war leicht rührbar und schaumfrei.

**5B) Formulierung einer wässrigen, schwarzen Pigmentpräparation (Vergleich)**

- 70,9 g Wasser  
10 8,0 g nicht erfindungsgemäße Verbindung aus Beispiel 1)  
20,0 g Spezialschwarz 4 (Degussa AG)

Diese schwarze Pigmentpräparation war hochviskos und schäumte stark.

**15 5C) Formulierung einer lösemittelhaltigen, schwarzen Pigmentpräparation (erfindungsgemäß)**

- 75,0 g Butylglykol  
25,0 g erfindungsgemäße Zusammensetzung aus Beispiel 4)  
20,0 g Spezialschwarz 4 (Degussa AG)

20

Diese schwarze Pigmentpräparation war niedrigviskos.

**5D) Formulierung einer wässrigen, blauen Pigmentpräparation (erfindungsgemäß)**

- 80,0 g Wasser  
25 20,0 g erfindungsgemäße Zusammensetzung aus Beispiel 3)  
48,0 g Heliogenblau 6975F (BASF AG)

Diese blaue Pigmentpräparation mit einer Viskosität von 58 mPa s war leicht rührbar und schaumfrei. Sie war auch nach Lagerung bei 50 °C von mehr als einer Woche unverändert 30 stabil.

**5E) Formulierung einer wässrigen, blauen Pigmentpräparation (Vergleich)**

80,0 g Wasser  
 20,0 g nicht erfindungsgemäße Verbindung aus Beispiel 1)  
 48,0 g Heliogenblau 6975F (BASF AG)

5

Diese blaue Pigmentpräparation war hochviskos und schäumte stark.

**6) Herstellung von Beschichtungsstoffen aus den Pigmentpräparationen**

Zur Herstellung von Beschichtungsstoffen wurden die Pigmentpräparationen vorgelegt und die

10 Auflackverbindungen portionsweise zugegeben.

**6A) Herstellung von lösemittelfreien, schwarzen Beschichtungsstoffen**

Die erfindungsgemäße und die nicht erfindungsgemäße Pigmentpräparation wurden mit einer wässrigen Polyurethan-Dispersion aufgelackt.

15

	erfindungsgemäß	Vergleich
Schwarzpigmentpräparation	8,4 g aus Beispiel 5A)	8,4 g aus Beispiel 5B)
Alberdingk U 800 (Alberdingk Boley GmbH)	63,0 g	63,0 g
Trocknung: 1 h bei 60 °C, Aufzug auf Glasplatte mit 100 µm Ziehrahlen		
Glanz 20°	74	74
Glanz 60°	84	84
Hazegloss	20	18
Pendelhärte	86	87

**6B) Herstellung von lösemittelhaltigen und lösemittelarmen, schwarzen Beschichtungsstoffen**

Die erfindungsgemäße lösemittelhaltige Schwarzpigmentpräparation wurde sowohl

20 lösemittelhaltig als auch wässrig aufgelackt.

Schwarzpigmentpräparation	6,8 g aus Beispiel 5C)	7,0 g aus Beispiel 5C)
Degalan 706 (Röhm GmbH)	50,0 g	63,0 g
Dynapol HW 112-56 (Degussa AG)	-	55,5 g
Cymel 325 (Cytech)	-	3,7 g
Demineralisiertes Wasser	-	10,0 g
Tego 7442, 10 % in Wasser (Tego Chemie Service GmbH)	-	0,8 g
Aufzug auf Glasplatte mit 100 µm Ziehrahmen	Trocknung: 24 h bei 25 °C	Trocknung: 20 min bei 140 °C
Glanz 20°	73	92
Glanz 60°	84	98
Hazegloss	26	70 - 76
Pendelhärte	141	175

### 7) Herstellung abgetönter Farben

Zur Herstellung abgetönter Lacke wurde die blaue Pigmentpräparation mit einem Weißlack gemischt.

5

Der Weißlack bestand aus 70,69 g Alberdingk U 800 (Alberdingk Boley GmbH), 28,24 g Kronos 2310 (Kronos Titan GmbH) und 0,07 g Aerosil 200 (Degussa AG).

	erfindungsgemäß	Vergleich
Weißlack	99,0 g	99,0 g
Blaupigmentpräparation	3,7 g aus Beispiel 5D)	3,7 g aus Beispiel 5E)
Demineralisiertes Wasser	6,5 g	6,5 g

- 10 Das Bindemittel-Weißpigment-Verhältnis betrug 1 : 1, das Verhältnis Blaupigment zu Weißlack 1 : 100.

Von den mit einem 100 µm Ziehrahmen aufgezogenen Abtönlacken wurde nach 2 min Trocknung der Rub-out-Test gemacht. Zudem wurde die Farbstärke ermittelt.

	Farbstärke F	Delta E nach Rub-out
Erfindungsgemäß	31	0,32
Vergleich	29	0,35

- 5 Der Abtönlack auf Basis der erfundungsgemäßen Zusammensetzung trocknete wesentlich schneller als der Vergleichsabtönlack.

Mit den erfundungsgemäßen Zusammensetzungen lassen sich sowohl lösemittelhaltige, lösemittlarme als auch lösemittelfreie Pigmentpräparationen und Beschichtungsstoffe  
10 herstellen. Die wässrigen Pigmentpräparationen sind im Unterschied zu den Vergleichsbeispielen niedrigviskos und praktisch schaumfrei.  
Zudem wurden die Farbstärkeentwicklung und die Flockulationsbeständigkeit von Pigmentpräparationen sowie die Antrocknung von Beschichtungen positiv beeinflusst.

**Patentansprüche:**

1. Zusammensetzungen, im Wesentlichen enthaltend

A) 95 bis 5 Gew.-% mindestens eines blockcopolymeren, styrenoxidhaltigen  
5 Polyalkylenoxids,

und

B) 5 bis 95 Gew.-% eines Keton-Aldehyd-Harzes,

und

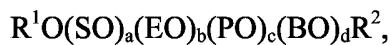
C) 0 bis 80 Gew.-% mindestens eines Lösemittels,

10 wobei die Summe der Gewichtsangaben von Komponente A) bis C) 100 Gew.-% beträgt.

2. Zusammensetzungen nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

15 dass die blockcopolymeren, styrenoxidhaltigen Polyalkylenoxide A) die allgemeine Formel I besitzen:



20 wobei  $R^1$  ein geradkettiger oder verzweigter oder cycloaliphatischer Rest mit 8 bis 13 Kohlenstoffatomen bedeutet,

$R^2$  = Wasserstoff, ein Acrylrest, Alkylrest oder Carbonsäurerest mit jeweils 1 bis 8 C-Atomen bedeutet,

SO = Stryrenoxid,

25 EO = Ethylenoxid,

PO = Propylenoxid,

BO = Butylenoxid und

a = 1 bis 1,9,

b = 3 bis 50,

30 c = 0 bis 3,

d = 0 bis 3

bedeutet,

wobei a, c oder d von 0 verschieden und  $b \geq a+c+d$  ist.

3. Zusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

5 dass die Keton-Aldehyd-Harze B)

I. 40 bis 100 Mol-%, bezogen auf alle eingesetzten Ketone, mindestens eines alkylsubstituierten Cyclohexanons mit einem oder mehreren Alkylresten mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,

II. 0,8 bis 2,0 mol mindestens eines aliphatischen Aldehyds, bezogen auf 1 mol aller eingesetzten Ketone und

10 III. 0 bis 60 Mol-%, bezogen auf alle eingesetzten Ketone, weitere Ketone mit aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen Kohlenwasserstoffresten, wobei diese gleich oder verschieden und wiederum mit den genannten Kohlenwasserstoffresten in der Kohlenwasserstoffkette substituiert sein können sowie gegebenenfalls Phenole und/oder Harnstoff oder seine Derivate, enthalten.

15 4. Zusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Mischungsverhältnis der blockcopolymeren, styrenoxidhaltigen Polyalkylenoxide

20 A) und der Keton-Aldehyd-Harze B) 95 : 5 bis 5 : 95 beträgt.

25 5. Zusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Lösemittel C) Wasser enthalten ist.

6. Zusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Lösemittel C) ein organisches Lösemittel enthalten ist.

30 7. Zusammensetzungen nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Lösemittel C) mindestens ein Alkohol, Ester, Keton, Ether, Glycolether, aromatischer Kohlenwasserstoff, hydroaromatischer Kohlenwasserstoff, Halogenkohlenwasserstoff, Terpenkohlenwasserstoff, aliphatischer Kohlenwasserstoff, Esteralkohol, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, allein oder in Mischungen enthalten ist.

8. Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen, im Wesentlichen enthaltend

A) 95 bis 5 Gew.-% mindestens eines blockcopolymeren, styrenoxidhaltigen Polyalkylenoxids,

und

B) 5 bis 95 Gew.-% eines Keton-Aldehyd-Harzes,

und

C) 0 bis 80 Gew.-% mindestens eines Lösemittels,

wobei die Summe der Gewichtsangaben von Komponente A) bis C) 100 Gew.-% beträgt,

indem die Verbindungen A), B) und C) bei Temperaturen von 20 bis 100 °C in einem Rührkessel gemischt werden.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/050436

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C08G65/26 C08G6/02 C09D17/00

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbol(s))  
C08G C09D

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

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

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, P	EP 1 529 821 A (GOLDSCHMIDT GMBH) 11 May 2005 (2005-05-11) the whole document -----	1-8
A	EP 1 078 946 A (GOLDSCHMIDT AG) 28 February 2001 (2001-02-28) the whole document -----	1-8
A	DE 44 04 809 A1 (HUELS AG, 45772 MARL, DE) 17 August 1995 (1995-08-17) the whole document -----	1-8
A	EP 0 378 048 A (CIBA-GEIGY AG) 18 July 1990 (1990-07-18) -----	1-8



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

Date of mailing of the international search report

21 March 2006

27/03/2006

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

Kositzka, M

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/050436

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 1529821	A	11-05-2005	DE US	10348825 A1 2005085563 A1		02-06-2005 21-04-2005
EP 1078946	A	28-02-2001	CA DE US	2316134 A1 19940797 A1 6552091 B1		27-02-2001 01-03-2001 22-04-2003
DE 4404809	A1	17-08-1995	AT AU AU CA CN EP ES JP US ZA	172473 T 690613 B2 1227595 A 2142524 A1 1112571 A 0668301 A1 2123088 T3 7252338 A 5705597 A 9501215 A		15-11-1998 30-04-1998 24-08-1995 17-08-1995 29-11-1995 23-08-1995 01-01-1999 03-10-1995 06-01-1998 18-10-1995
EP 0378048	A	18-07-1990	AU AU CA DK JP NZ ZA	608184 B2 4722589 A 2006399 A1 660489 A 2221238 A 231925 A 8909817 A		21-03-1991 19-07-1990 23-06-1990 24-06-1990 04-09-1990 25-06-1992 29-08-1990

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/050436

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
C08G65/26 C08G6/02 C09D17/00

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C08G C09D

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

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

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,P	EP 1 529 821 A (GOLDSCHMIDT GMBH) 11. Mai 2005 (2005-05-11) das ganze Dokument	1-8
A	EP 1 078 946 A (GOLDSCHMIDT AG) 28. Februar 2001 (2001-02-28) das ganze Dokument	1-8
A	DE 44 04 809 A1 (HUELS AG, 45772 MARL, DE) 17. August 1995 (1995-08-17) das ganze Dokument	1-8
A	EP 0 378 048 A (CIBA-GEIGY AG) 18. Juli 1990 (1990-07-18)	1-8



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 Anmeldeatum 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 Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum 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

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21. März 2006

27/03/2006

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

Kositzka, M

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/050436

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1529821	A	11-05-2005	DE US	10348825 A1 2005085563 A1	02-06-2005 21-04-2005
EP 1078946	A	28-02-2001	CA DE US	2316134 A1 19940797 A1 6552091 B1	27-02-2001 01-03-2001 22-04-2003
DE 4404809	A1	17-08-1995	AT AU AU CA CN EP ES JP US ZA	172473 T 690613 B2 1227595 A 2142524 A1 1112571 A 0668301 A1 2123088 T3 7252338 A 5705597 A 9501215 A	15-11-1998 30-04-1998 24-08-1995 17-08-1995 29-11-1995 23-08-1995 01-01-1999 03-10-1995 06-01-1998 18-10-1995
EP 0378048	A	18-07-1990	AU AU CA DK JP NZ ZA	608184 B2 4722589 A 2006399 A1 660489 A 2221238 A 231925 A 8909817 A	21-03-1991 19-07-1990 23-06-1990 24-06-1990 04-09-1990 25-06-1992 29-08-1990