

(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
19. August 2010 (19.08.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/091797 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/08 (2006.01) **C08G 18/67** (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01) **C09D 175/14** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/000567

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Januar 2010 (30.01.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 008 950.0
13. Februar 2009 (13.02.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAYER MATERIALSCIENCE AG** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SOMMER, Stefan** [DE/DE]; Sürderstrasse 9, 51375 Leverkusen (DE). **BLUM, Harald** [DE/DE]; Bergstrasse 11, 97840 Hafendlohr (DE). **LIPPEMEIER, Jürgen** [DE/DE]; Gudrunstrasse 7, 51147 Köln (DE). **FERNANDEZ, Miguel** [ES/ES]; Bilbao 223, 5° 2a, E-08018 Barcelona (ES).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER MATERIALSCIENCE AG**; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2010/091797 A1

(54) Title: AQUEOUS COATING SYSTEMS ON THE BASIS OF PHYSICALLY DRYING URETHANE ACRYLATES

(54) Bezeichnung : WÄSSRIGE BESCHICHTUNGSSYSTEME AUF BASIS PHYSIKALISCH TROCKNENDER URETHANACRYLATE

(57) Abstract: The invention relates to radiation curable coating systems on the basis of aqueous polyurethane dispersions, to a method for the production thereof, to the use of the coating systems as paints and/or adhesives, and to objects and substrates provided with said paints and/or adhesives.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft strahlungshärtbare Beschichtungssysteme auf Basis wässriger Polyurethandispersionen, ein Verfahren zu deren Herstellung, die Verwendung der Beschichtungssysteme als Lacke und / oder Klebstoffe sowie Gegenstände und Substrate, versehen mit diesen Lacken und / oder Klebstoffen.

Wässrige Beschichtungssysteme auf Basis physikalisch trocknender Urethanacrylate

Die vorliegende Erfindung beschreibt strahlungshärtbare Beschichtungssysteme auf Basis wässriger Polyurethandispersionen, ein Verfahren zu deren Herstellung, die Verwendung der Beschichtungssysteme als Lacke und / oder Klebstoffe sowie Gegenstände und Substrate, versehen mit diesen Lacken und / oder Klebstoffen.

Strahlungshärtbare, wässrige Beschichtungssysteme auf Basis von Polyurethanpolymeren finden Anwendung in der Beschichtung unter anderem von Holz, Kunststoffen und Leder und zeichnen sich durch eine Vielzahl positiver Eigenschaften, wie guter Chemikalienbeständigkeit und mechanische Stabilität, aus. Ein besonderer Vorteil ist die sekundenschnelle Aushärtung der Polyurethandeckschicht durch Quervernetzung der im Polymer enthaltenen ethylenischen Doppelbindungen mit Hilfe energiereicher Strahlung.

Für viele Anwendungen, wie z. B. bei der Holz-/Möbel- oder der Kunststofflackierung, spielt eine starke physikalische Antrocknung nach dem Ablüften des Wassers und vor der Strahlenhärtung eine außerordentlich wichtige Rolle. So können Beschichtungen, die nach Ablüften des Wassers griff- und blockfest und noch nicht strahlengehärtet sind, bereits geschliffen, gestapelt und in vielfältiger Weise mechanisch belastet werden.

Für pigmentierte Lacke ergibt sich ein weiterer, bedeutender Vorteil, wenn die Beschichtungen auch im nicht strahlengehärteten Zustand bereits griff- und blockfest sind. Pigmente, wie z. B. Titandioxid, streuen und absorbieren UV-Strahlung und können bei hohem Pigmentgehalt dafür sorgen, dass die strahlungsinduzierte Polymerisation in tieferen Lackschichten unvollständig verläuft. Bei Systemen, die vor Strahlungshärtung noch klebrig sind, führt dies dazu, dass sich nach Strahlenhärtung eine weiche bzw. noch zähflüssige Schicht unter der gehärteten, oberen Schicht befindet. Eine schlechte Haftung zum Substrat und schlechte Beständigkeiten gegenüber Chemikalien und färbende Agenzien sind die Folge. Ist die untere Schicht eines Pigmentlackes trotz ungenügender Strahlenhärtung per se fest und nicht klebrig, werden sowohl Haftung als auch Beständigkeiten besser.

Die Anforderungen an moderne Beschichtungssysteme sind sehr vielfältig. So ist es nicht nur von Vorteil, wenn strahlungshärtbare Beschichtungssysteme nach physikalischer Trocknung block- und griffest sind, vielmehr sollte nach Strahlenhärtung ein Film erhalten werden, der sich durch hohe chemische Beständigkeiten und gute mechanische Belastbarkeit auszeichnet.

In DE-A 2912574 werden mit Acrylgruppen terminierte, wasserdispergierbare Urethanoligomere beschrieben, die aufgebaut sind aus Polyisocyanaten, Di- oder Trimethylolcarbonsäuren, Polytetramethylenoliolen, Polycaprolactonpolyolen und monohydroxyfunktionellen Acrylaten.

Verwendung finden diese Urethanoligomere als Textilbeschichtung, wobei es auf eine besondere Flexibilität, Elastizität und Zugfestigkeit ankommt.

EP-A 98752 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung wässriger Polyurethandispersionen, welche durch Umsetzung von Diolen mit ionisierbaren Gruppen, Polyesterpolyolen, Polyetherpolyolen, Diisocyanaten und monohydroxyfunktionellen Acrylaten erhalten werden.

In EP-A 181486 werden wässrige Dispersionen von UV-strahlenvernetzbaaren Oligourethanen zur Herstellung von hochglänzenden Lacküberzügen auf Leder beansprucht, enthaltend Polyether-, Polyester-, Polylacton-, Polycarbonatdiole, gegenüber Isocyanatgruppen mono- oder difunktionelle anionische oder nichtionische Verbindungen, Diisocyanate, niedermolekulare Diamine und / oder Diole und monohydroxyfunktionelle Acrylate. Diese Systeme sind sehr flexibel und elastisch.

Wässrige Emulsionen auf Basis ionischer Urethanharnstoffacrylate werden in EP-A 209684 beschrieben, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie aus cycloaliphatischen Polyisocyanaten, Hydroxyalkylacrylaten, Polyesterpolyolen, Polyetherpolyolen und Natriumsalzen von Aminocarbonsäuren bestehen und nach einem Acetonverfahren hergestellt werden.

EP-A 392352 beschreibt wässrige Dispersionen von mit energiereicher Strahlung vernetzbaren Polyurethanen zur Beschichtung von flexiblen Substraten. Diese sind aufgebaut aus Polyisocyanaten, hochmolekularen Polyolen, niedermolekularen Polyolen, Polyaminen, Aminoalkoholen, einer OH- oder NH-funktionellen Verbindung mit einer ionisierbaren Gruppe, monofunktionellen Polyetherpolyolen und Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Gruppen und mindestens einer Hydroxylgruppe.

Die fünf oben aufgeführten Patente zeichnen sich dadurch aus, dass sie Systeme für flexible und elastische Beschichtungen bereitstellen mit Textilien als bevorzugtem Substrat. Die Polyesterpolyole, aufgebaut aus langkettigen, aliphatischen Polyolen und / oder Disäuren, werden als flexibilisierende Aufbaukomponente benutzt. Die physikalische Antrocknung der beschriebenen Systeme ist ungenügend, und die Beständigkeiten gegen Chemikalien sind ebenfalls nicht ausreichend. Das macht sich insbesondere in pigmentierten Formulierungen bemerkbar.

In EP-A 704469 werden wasserdispergierbare, strahlungshärtbare Polyurethane beschrieben, bestehend aus a) Polyisocyanaten, b) Polyesterpolyolen, c) niedermolekularen Polyolen, d) Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer Carboxylgruppe, e) einer Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer copolymerisierbaren, ungesättigten Gruppe sowie gegebenenfalls f) ein mindestens difunktionelles Amin. Dabei müssen zur Herstellung des Polyurethans zumindest die Komponenten a), b) und e) in einer Stufe umgesetzt werden. Da diese Systeme insbesondere in der Textilbeschichtung eingesetzt werden, müssen sie sehr flexibel sein.

Wenngleich es Stand der Technik ist, strahlungshärtbare Polyurethandispersionen mit Hilfe von Polyesterpolyolen aufzubauen, so wurden Polyesterpolyole bislang bevorzugt als flexibilisierende Aufbaukomponenten benutzt, indem man die Polyester aus langkettigen und aliphatischen Polyolen und / oder Disäuren aufbaute. Solche flexibilisierenden Polyesterpolyole führen als Bausteine in einer strahlungshärtbaren Polyurethandispersion zu einer geringen physikalischen Trocknung und zu ungenügenden Beständigkeiten gegen färbende Agenzien und Lösungsmittel, insbesondere in pigmentierten Formulierungen.

Aufgabe war es, strahlungshärtbare Beschichtungssysteme bereitzustellen, die eine schnelle physikalische Trocknung ermöglichen, nach Trocknung sehr blockfest sind und nach Strahlenhärtung sehr harte und chemikalienbeständige Filme ermöglichen. Die Filme sollen aber nicht spröde und noch ausreichend flexibel sein. Dies soll für Klar- und pigmentierte Lacke gelten.

Überraschender Weise wurde gefunden, dass strahlenhärtbare, wässrige Dispersionen von Polyurethanacrylaten nach kurzer Trocknungszeit blockfeste Beschichtungen geben, wenn diese Polyesterpolyole auf Basis von aromatischen Di- und / oder Tricarbonsäuren und aliphatischen Diolen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder aliphatischen Triolen enthalten. Außerdem erreichen die Filme dieser Dispersionen sowohl im Klarlack als auch als Pigmentlack nach Strahlenhärtung eine hohe Pendelhärte und erweisen sich als sehr resistent gegen Chemikalien und färbende Agenzien.

Die Erfindung betrifft strahlenhärtbare, wässrige Dispersionen auf Basis von Polyurethanacrylaten (i) enthaltend als Aufbaukomponenten

- 20 A) eine oder mehrere Verbindungen monohydroxyfunktioneller, (Meth)acrylatgruppen-haltiger Alkohole,
- B) Polyesterpolyole erhältlich aus
- B1) aliphatischen Diolen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen zwischen den beiden OH-Funktionen und / oder aliphatischen Triolen und
- 25 B2) aromatischen Di- und / oder Tricarbonsäuren,
- C) gegebenenfalls von A und B verschiedene Polyole,
- D) eine oder mehrere Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und zusätzlich nichtionische, ionische oder zur Ausbildung von ionischen Gruppen befähigte Gruppen, die für die Polyurethandispersion dispergierend wirken,
- 30 E) organische Polyisocyanate,

F) gegebenenfalls von A bis D verschiedene Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe.

5 „(Meth)acrylat“ bezieht sich im Rahmen dieser Schrift auf entsprechende Acrylat- oder Methacrylatfunktionen oder auf eine Mischung beider.

Optional enthält die Dispersion eine Komponente ii, wobei es sich um Reaktivverdünner, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Gruppe aufweisen, handelt.

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

Aufbaukomponente B wird zu 5-75, bevorzugt zu 10-50, besonders bevorzugt zu 15-40 Gew.-% eingesetzt, wobei sich die Komponenten A bis F zu 100 Gew.-% addieren.

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

20 Komponente A enthält monohydroxyfunktionelle, (Meth)acrylatgruppen-haltige Alkohole. Bei solchen monohydroxyfunktionellen, (Meth)acrylatgruppen-haltigen Alkoholen handelt es sich beispielsweise um 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, Caprolacton-verlängerten Modifikationen von 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat wie Pemcure[®] 12A (Cognis, DE), 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 3-Hydroxy-2,2-dimethylpropyl(meth)acrylat, die im Mittel monohydroxyfunktionellen Di-, Tri- oder Penta(meth)acrylate mehrwertiger Alkohole wie Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Ditrimehtylolpropan, Dipentaerythrit, ethoxyliertes, propoxyliertes oder alkoxyliertes Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Ditrimehtylolpropan, Dipentaerythrit oder deren technische Gemische.

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

30

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

Die monohydroxyfunktionellen, (Meth)acrylatgruppen-haltigen Alkohole (A) können für sich alleine als auch als Mischungen verwendet werden.

Bei Komponente B handelt es sich um hydroxyfunktionelle Polyester, die aufgebaut sind aus aliphatischen Diolen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen zwischen den beiden OH-Funktionen (B1), wie zum Beispiel 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Neopentylglykol, 2-Ethyl-2-butylpropandiol, 1,3-Butandiol, 1,2- und 1,4-Cyclohexandiol und / oder 1,4-Butandiol, und / oder aliphatischen Triolen (B1), wie zum Beispiel Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Glycerin und / oder Rizinusöl, sowie aromatischen Di- und / oder Tricarbonsäuren (B2), wie zum Beispiel Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure und / oder Trimellithsäure sowie die Anhydride der genannten Säuren.

Die aromatischen Di- und / oder Trisäuren (B2) können auch in Mischung mit aliphatischen, ungesättigten Disäuren, wie zum Beispiel Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Tetrahydrophthalsäure und / oder Tetrahydrophthalsäureanhydrid vorliegen.

Bevorzugt als Bausteine für die Polyesterpolyole (B) sind 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Glycerin und / oder Rizinusöl (B1) sowie Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure und / oder Terephthalsäure (B2).

Besonders bevorzugt als Bausteine für die Polyesterpolyole (B) sind 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, Neopentylglykol und / oder Trimethylolpropan (B1) sowie Isophthalsäure und / oder Terephthalsäure (B2).

Aufbaukomponente B) weist eine OH-Zahl von 20-500, bevorzugt 40-400 und besonders bevorzugt 70-390 mg KOH/g Substanz auf.

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

dimethyl-3-hydroxypropylester), Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan und / oder Trimethylolbutan. Bevorzugt sind Neopentylglykol, 1,4-Butandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,6-Hexandiol und / oder Trimethylolpropan.

Des Weiteren kann Komponente C oligomere und / oder polymere, hydroxyfunktionelle
5 Verbindungen enthalten, wenngleich diese weniger bevorzugt sind, da durch sie eine Flexibilisierung erreicht wird, die den hart machenden Effekt von Komponente B) zumindest zum Teil wieder aufhebt. Diese oligomeren und / oder polymeren, hydroxyfunktionellen Verbindungen sind beispielsweise Polyester, Polycarbonate, C2-, C3-, und / oder C4-Polyether, Polyetherester, Polycarbonatpolyester mit einer Funktionalität von 1,0 bis 3,0, jeweils mit einem Gewichtsmittel der Molmasse M_w im
10 Bereich von 300 bis 4000, bevorzugt 500 bis 2500 g/mol.

Hydroxyfunktionelle Polyesteralkohole sind solche auf Basis von aliphatischen und / oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren mit monomeren Di- und Triolen, wie sie bereits als Komponente C aufgezählt wurden, sowie Polyesteralkohole auf Lacton-Basis.

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

Hydroxyfunktionelle Polycarbonate sind hydroxyl-terminierte Polycarbonate, die durch Umsetzung von Diolen, Lacton-modifizierten Diolen oder Bisphenolen, z. B. Bisphenol A, mit Phosgen oder Kohlensäurediestern, wie Diphenylcarbonat oder Dimethylcarbonat, zugängliche Polycarbonate.

Die Komponente D umfasst ionische Gruppen, die entweder kationischer oder anionischer Natur sein
20 können, und / oder nichtionische hydrophile Gruppen. Kationisch, anionisch oder nichtionisch dispergierend wirkende Verbindungen sind solche, die beispielsweise Sulfonium-, Ammonium-, Phosphonium-, Carboxylat-, Sulfonat-, Phosphonat-Gruppen oder die Gruppen, die durch Salzbildung in die vorgenannten Gruppen überführt werden können (potentiell ionische Gruppen), oder Polyethergruppen enthalten und durch vorhandene isocyanatreaktive Gruppen in die Makromoleküle
25 eingebaut werden können. Bevorzugt geeignete isocyanatreaktive Gruppen sind Hydroxyl- und Amingruppen.

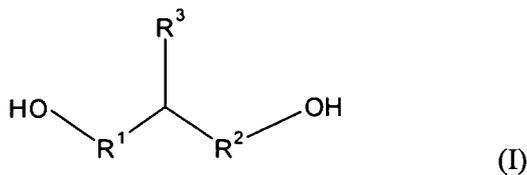
Geeignete anionische oder potentiell anionische Verbindungen (D) sind zum Beispiel Mono- und Dihydroxycarbonsäuren, Mono- und Diaminocarbonsäuren, Mono- und Dihydroxysulfonsäuren, Mono- und Diaminosulfonsäuren, Mono- und Dihydroxyphosphonsäuren, Mono- und
30 Diaminophosphonsäuren und ihre Salze, wie Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Hydroxypivalinsäure, N-(2-Aminoethyl)-alanin, 2-(2-Amino-ethylamino)-ethansulfonsäure, Ethylen-diamin-propyl- oder butylsulfonsäure, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin-ethylsulfonsäure, 3-(Cyclohexylamino)propan-1-sulfonsäure, Äpfelsäure, Zitronensäure, Glykolsäure, Milchsäure, Glycerin, Alanin, Taurin, Lysin, 3,5-Diaminobenzoesäure, ein Additionsprodukt von Isophorondiamin (1-

Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexan oder IPDA) und Acrylsäure (EP-A 916 647, Beispiel 1), das Addukt von Natriumbisulfit an Buten-2-diol-1,4, Polyethersulfonat sowie das propoxylierte Addukt aus 2-Butendiol und NaHSO₃, wie es in DE-A 2 446 440 auf Seite 5-9, Formel I-III beschrieben ist. Geeignete kationische oder in kationische Gruppen überführbare Bausteine sind beispielsweise Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, 2-Propanolamin, Dipropanolamin, Tripropanolamin, N-Methylethanolamin, N-Methyl-diethanolamin und N,N-Dimethylethanolamin.

Besonders bevorzugte ionische oder potentiell ionische Verbindungen (D) sind solche, die Carboxyl- und / oder Sulfonatgruppen als ionische Gruppen enthalten, wie 2-(2-Amino-ethylamino)-ethansulfonsäure, 3-(Cyclohexylamino)propan-1-sulfonsäure, das Additionsprodukt von Isophorondiamin und Acrylsäure (EP 916 647 A1, Beispiel 1), Hydroxypivalinsäure und / oder Dimethylolpropionsäure, sowie solche, die tertiäre Amine aufweisen, wie Triethanolamin, Tripropanolamin, N-Methyldiethanolamin und / oder N,N-Dimethylethanolamin

Ganz besonders bevorzugte ionische oder potentiell ionische Verbindungen (D) sind Hydroxypivalinsäure und / oder Dimethylolpropionsäure.

Geeignete nichtionisch hydrophilierend wirkende Verbindungen sind zum Beispiel Polyoxyalkylenether, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe enthalten. Diese Polyether enthalten einen Anteil von ≥ 30 Gew.-% bis ≤ 100 Gew.-% an Bausteinen, die vom Ethylenoxid abgeleitet sind. In Frage kommen linear aufgebaute Polyether einer Funktionalität zwischen ≥ 1 und ≤ 3 , aber auch Verbindungen der allgemeinen Formel (I),



in welcher

R¹ und R² unabhängig voneinander jeweils einen zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 18 C-Atomen, die durch Sauerstoff und / oder Stickstoffatome unterbrochen sein können, bedeuten und R³ für einen alkoxyterminierten Polyethylenoxidrest steht.

Nichtionisch hydrophilierend wirkende Verbindungen sind beispielsweise auch einwertige, im statistischen Mittel ≥ 5 bis ≤ 70 , bevorzugt ≥ 7 bis ≤ 55 Ethylenoxideinheiten pro Molekül aufweisende Polyalkylenoxidpolyetheralkohole, wie sie durch Alkoxylierung geeigneter Startermoleküle zugänglich sind.

Geeignete Startermoleküle sind beispielsweise gesättigte Monoalkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec-Butanol, die Isomeren Pentanole, Hexanole, Octanole und Nonanole, n-Decanol, n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol, n-Octadecanol, Cyclohexanol, die isomeren Methylcyclohexanole oder Hydroxymethylcyclohexan, 3-Ethyl-3-
5 hydroxymethyloxetan oder Tetrahydrofurfurylalkohol, Diethylenglykol-monoalkylether wie beispielsweise Diethylenglykolmonobutylether, ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol, 1,1-Dimethylallylalkohol oder Oleinalkohol, aromatische Alkohole wie Phenol, die isomeren Kresole oder Methoxyphenole, araliphatische Alkohole wie Benzylalkohol, Anisalkohol oder Zimtalkohol, sekundäre Monoamine wie Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin,
10 Dibutylamin, Bis-(2-ethylhexyl)-amin, N-Methyl- und N-Ethylcyclohexylamin oder Dicyclohexylamin sowie heterocyclische sekundäre Amine wie Morpholin, Pyrrolidin, Piperidin oder 1H-Pyrazol. Bevorzugte Startermoleküle sind gesättigte Monoalkohole. Besonders bevorzugt wird Diethylenglykolmonobutylether als Startermolekül verwendet.

Für die Alkoxylierungsreaktion geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylenoxid und
15 Propylenoxid, die in beliebiger Reihenfolge oder auch im Gemisch bei der Alkoxylierungsreaktion eingesetzt werden können.

Bei den Polyalkylenoxidpolyetheralkoholen handelt es sich entweder um reine Polyethylenoxidpolyether oder gemischte Polyalkylenoxidpolyether, deren Alkylenoxideinheiten zu \geq
30 mol-%, bevorzugt zu \geq 40 mol-% Ethylenoxideinheiten umfassen. Bevorzugte nichtionische
20 Verbindungen sind monofunktionelle gemischte Polyalkylenoxidpolyether, die \geq 40 mol-% Ethylenoxid- und \leq 60 mol-% Propylenoxideinheiten aufweisen.

Die unter Komponente D genannten Säuren werden durch Umsetzung mit Neutralisationsmitteln, wie Triethylamin, Ethyldiisopropylamin, Dimethylcyclohexylamin, Dimethylethanolamin, Ammoniak, N-Ethylmorpholin, LiOH, NaOH und / oder KOH in die entsprechenden Salze überführt. Der
25 Neutralisationsgrad liegt dabei bevorzugt zwischen 50 und 125%.

Die unter Komponente D genannten Basen werden durch Umsetzung mit Neutralisationsmitteln, wie z. B. anorganische Säuren, wie beispielsweise Salzsäure, Phosphorsäure und / oder Schwefelsäure, und / oder organischen Säuren, wie beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure Milchsäure, Methansulfonsäure, Ethansulfonsäure und / oder p-Toluolsulfonsäure, in die entsprechenden Salze
30 überführt. Der Neutralisationsgrad liegt dabei bevorzugt zwischen 50 und 125%.

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

Die ionische Hydrophilierung und die Kombination von ionischer und nicht-ionischer Hydrophilierung sind gegenüber der rein nicht-ionischen Hydrophilierung bevorzugt.

Die Komponente E sind Polyisocyanate ausgewählt aus der Gruppe von aromatischen, araliphatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten oder Mischungen solcher Polyisocyanate. Geeignete Polyisocyanate sind z.B. 1,3-Cyclohexandiisocyanat, 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, 1-Methyl-2,6-diisocyanato-cyclohexan, Tetramethylendiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetra-methyl-m- oder p-Xylylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat oder IPDI), 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, 4-Isocyanatomethyl-1,8-octan-diisocyanat (Triisocyanatononan, TIN) (EP-A 928 799) sowie deren Mischungen. Ebenfalls geeignet sind Homologe bzw. Oligomere dieser aufgezählten Polyisocyanate mit Biuret-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Allophanat-, Iminooxadiazindion- und / oder Uretdiongruppen, deren Mischungen untereinander sowie Mischungen mit den zuvor aufgeführten Polyisocyanaten. Bevorzugt sind 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat oder IPDI) und 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan sowie deren Mischungen untereinander. Ebenfalls bevorzugt sind Homologe bzw. Oligomere von 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat oder IPDI) und 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan mit Biuret-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Allophanat-, Iminooxadiazindion- und / oder Uretdiongruppen, deren Mischungen untereinander sowie Mischungen mit den zuvor aufgeführten, bevorzugten Polyisocyanaten.

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

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

Die Komponente ii sind Reaktivverdünner, unter denen Verbindungen zu verstehen sind, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Gruppe, bevorzugt Acrylat- und Methacrylatgruppen, und bevorzugt keine gegenüber Isocyanat- oder Hydroxygruppen reaktiven Gruppen enthalten.

Bevorzugte Verbindungen ii weisen 2 bis 6 (Meth)acrylatgruppen auf, besonders bevorzugte 4 bis 6.

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

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

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

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

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen können sämtliche, aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren wie Emulgator-Scherkraft-, Aceton-, Präpolymer-Misch-, Schmelz-Emulgier-, Ketimin- und Feststoff-Spontan-Dispergier-Verfahren oder Abkömmlinge davon verwendet werden. Eine Zusammenfassung dieser Methoden findet sich in Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl, 4. Auflage, Band E20 / Teil 2 auf Seite 1682, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987. Bevorzugt sind das Schmelz-Emulgier- und das Aceton-Verfahren. Besonders bevorzugt wird das Aceton-Verfahren.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung strahlenhärtbarer, wässriger Dispersionen auf Basis von Polyurethanacrylaten (i), dadurch gekennzeichnet, dass durch Umsetzen der Komponenten A-D in einem oder mehreren Reaktionsschritten mit Komponente E ein Polyurethanacrylatprepolymer (i) erhalten wird, wobei ein Neutralisationsmittel zur Erzeugung der für die Dispergierung notwendigen ionischen Gruppen vor, während oder nach der Präpolymerherstellung zugegeben werden kann, gefolgt von einem Dispergierschritt durch Zugabe von Wasser zum

Prepolymer bzw. Überführen des Prepolymers in eine wässrige Vorlage, wobei vor, während oder nach der Dispergierung eine Kettenverlängerung mittels Komponente F erfolgen kann.

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

Zur Herstellung des Reaktionsproduktes werden die Komponenten A, B, C und D im Reaktor vorgelegt und gegebenenfalls mit Aceton verdünnt. Gegebenenfalls kann auch Komponente ii zu den Komponenten A bis D zugesetzt werden. Zur Beschleunigung der Addition an Isocyanat können
10 Isocyanatadditionsreaktionkatalysatoren wie zum Beispiel Triethylamin, 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-oktan, Zinndioktoat oder Dibutylzinndilaurat zugesetzt werden, und die Mischung erwärmt werden, um ein Anspringen der Reaktion zu ermöglichen. In der Regel sind dazu Temperaturen von 30 bis 60 °C nötig. Anschließend dosiert man das oder die Polyisocyanate (E) zu. Auch die umgekehrte Variante ist möglich, wobei dann die Polyisocyanate (E) vorgelegt und die isocyanatreaktiven
15 Komponenten A, B, C und D zugegeben werden. Die Zugabe der Komponenten A, B, C und D kann auch nacheinander und in beliebiger Reihenfolge erfolgen. Ebenfalls ist eine stufenweise Umsetzung der Komponenten möglich, das heißt die separate Umsetzung von Komponente E mit eine oder mehreren isocyanatreaktiven Komponenten A, B, C und / oder D bevor das gewonnene Addukt mit den noch nicht verwendeten Komponenten weiter umgesetzt wird.

20 Zur Kontrolle der Reaktion wird der NCO-Gehalt in regelmäßigen Abständen über Titration, Infrarot- oder Nahinfrarot-Spektroskopie, bestimmt.

Die molaren Verhältnisse von Isocyanatgruppen in E zu gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen in A, B, C und D betragen von 0,8 : 1 bis 2,5 : 1, bevorzugt 1,2 : 1 bis 1,5 : 1.

Nach der Herstellung des Produktes (i) nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aus den
25 Komponenten A, B, C, D und E erfolgt, falls dies noch nicht in den Ausgangsmolekülen durchgeführt wurde, die Salzbildung der ionisch dispergierend wirkenden Zentren der Verbindungen D. Im Fall, dass Komponente D saure Gruppen enthält, werden bevorzugt Basen ausgewählt aus der Gruppe von Triethylamin, Ethyldiisopropylamin, Dimethylcyclohexylamin, Dimethylethanolamin, Ammoniak, N-Ethylmorpholin, LiOH, NaOH und / oder KOH eingesetzt. Im Fall, dass Komponente D basische
30 Gruppen enthält, werden bevorzugt Säuren ausgewählt aus der Gruppe von Milchsäure, Essigsäure, Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure und / oder Schwefelsäure eingesetzt. Werden als Komponente D nur Ethergruppen enthaltende Verbindungen eingesetzt, entfällt dieser Neutralisationsschritt.

Im Anschluss kann optional ein Reaktivverdünner ii oder einer Mischung von Reaktivverdünnern ii zugegeben werden. Das Zumischen von Komponente ii erfolgt bevorzugt bei 30-45 °C. Sobald diese

- sich gelöst hat, folgt gegebenenfalls der letzte Reaktionsschritt, bei dem im wässrigen Medium eine Molmassenerhöhung und die Ausbildung der für das erfindungsgemäße Beschichtungssystem benötigten Dispersionen stattfinden: Das Polyurethan, synthetisiert aus den Komponenten A), B), C), D) und E), und gegebenenfalls der oder die Reaktivverdünner ii gegebenenfalls gelöst in Aceton werden unter starkem Rühren entweder in das Dispergierwasser, das das oder die Amine (F) enthält, eingetragen oder man rührt umgekehrt die Dispergierwasser-Amin-Mischung zu der Polyurethanlösung. Außerdem bilden sich die Dispersionen aus, die im erfindungsgemäßen Beschichtungssystem enthalten sind. Die eingesetzte Menge an Amin (F) hängt von den noch vorhandenen, nicht umgesetzten Isocyanatgruppen ab. Die Umsetzung der noch freien Isocyanatgruppen mit dem Amin (F) kann zu 35% bis 150% erfolgen. In dem Fall, dass ein Unterschuss an Amin (F) eingesetzt wird, reagieren noch freie Isocyanatgruppen langsam mit Wasser ab. Wird ein Überschuss an Amin (F) verwendet, so liegen keine unreaktierten Isocyanatgruppen mehr vor und es wird ein aminfunktionelles Polyurethan erhalten. Bevorzugt werden 80% bis 110%, besonders bevorzugt 90% bis 100% der noch freien Isocyanatgruppen mit dem Amin (F) umgesetzt.
- 15 In einer weiteren Variante ist es möglich, die Molmassenerhöhung durch das Amin (F) bereits in acetonischer Lösung, d.h. vor der Dispergierung, und gegebenenfalls vor oder nach der Zugabe des oder der Reaktivverdünner (ii) durchzuführen.

In einer weiteren Variante ist es möglich, die Molmassenerhöhung durch das Amin (F) nach dem Dispergierschritt durchzuführen.

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

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

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

Die erfindungsgemäßen Dispersionen ergeben nach Entfernen des Wassers mit üblichen Methoden, wie Wärme, Wärmestrahlung, bewegter ggf. getrockneter Luft und / oder Mikrowellen, klare Filme.

- 30 Durch anschließende strahlenchemisch und / oder radikalisch induzierte Vernetzung härten die Filme zu besonders hochwertigen und chemikalienresistenten Lacküberzügen aus.

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

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

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

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

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

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

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

Die erfindungsgemäßen Beschichtungssysteme lassen sich durch die üblichen Techniken auf unterschiedlichste Substrate applizieren, bevorzugt Spritzen, Walzen, Fluten, Drucken, Rakeln, Gießen, Streichen und Tauchen.

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

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

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

Ebenfalls für Dual-Cure-Systeme können dem erfindungsgemäßen Beschichtungssystem, weiterhin so genannte Vernetzter zugesetzt werden. Es kommen bevorzugt nicht-blockierte und / oder blockierte Polyisocyanate, Polyaziridine, Polycarbodiimide sowie Melaminharze in Frage. Besonders bevorzugt sind nicht-blockierte und / oder blockierte, hydrophilierte Polyisocyanate für wässrige Beschichtungsmittel. Bevorzugt werden ≤ 20 Gew.-%, besonders bevorzugt ≤ 10 Gew.-% an festem Vernetzer auf den Festgehalt des Beschichtungsmittels zugesetzt.

Es können auch Dispersionen auf Basis von auf Polyestern, Polyurethanen, Polyethern, Polyamiden, Polysiloxanen, Polyvinylethern, Polybutadienen, Polyisoprenen, Chlorkautschuken, Polycarbonaten, Polyvinylestern, Polyvinylchloriden, Polyacrylaten, Polyurethan-Polyacrylat-, Polyesteracrylat-, Polyetheracrylat-, Alkyd-, Polycarbonat-, Polyepoxy-, Epoxy(meth)acrylatbasis in den
5 erfindungsgemäßen Beschichtungssystemen enthalten sein, die keine funktionellen Gruppen aufweisen. Damit kann der Grad der Vernetzungsdichte reduziert werden, die physikalische Trocknung beeinflusst, z. B. beschleunigt werden, oder eine Elastifizierung bzw. auch eine Haftungsanpassung vorgenommen werden.

Beschichtungsmittel, welche die erfindungsgemäßen Beschichtungssysteme enthalten, können auch
10 Aminovernetzerharze, auf Melamin- oder Harnstoffbasis und / oder Polyisocyanate mit freien oder mit blockierten Polyisocyanatgruppen, auf Basis von gegebenenfalls hydrophilierenden Gruppen enthaltenden Polyisocyanaten aus Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und / oder Toluylidendiisocyanat mit Urethan-, Uretidion-, Iminoxadiazindion-, Isocyanurat-, Biuret- und / oder Allophanatstrukturen in den erfindungsgemäßen Beschichtungssystemen zugesetzt sein. Als weitere
15 Vernetzer sind auch Carbodiimide oder Polyaziridine möglich.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungssysteme können mit den in der Lacktechnologie bekannten Bindemitteln, Hilfsstoffen und Additiven, wie z. B. Pigmente, Farbstoffe oder Mattierungsmittel versetzt bzw. kombiniert werden. Dies sind Verlaufs- und Benetzungsadditive, Slip-Additive, Pigmente einschließlich Metallic-Effektpigmente, Füllstoffe, Nanopartikel, Lichtschutzpartikel, Anti-
20 Vergilbungsadditive, Verdicker und Additive zur Reduktion der Oberflächenspannung.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungssysteme sind für die Beschichtungen von Folien geeignet, wobei zwischen physikalischer Trocknung und UV-Härtung eine Verformung der beschichteten Folie stattfindet.

Besonders geeignet sind die erfindungsmäßigen Beschichtungssysteme für Klarlackanwendungen auf
25 Holz- und Kunststoffsubstraten, bei denen es nach physikalischer Trocknung auf Blockfestigkeit und nach Strahlenthärtung auf gute Resistenzen gegen Chemikalien ankommt.

Ebenfalls besonders geeignet sind die erfindungsmäßigen Beschichtungssysteme für Holz- und Kunststoffanwendungen mit einem Pigmentgehalt ≥ 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung. Sollte es aufgrund von hohen Pigmentgehalten zu einer unvollständigen Reaktion der
30 strahlungshärtbaren Gruppen im Beschichtungssystem während der Strahlungshärtung kommen, so werden blockfeste Beschichtungen erhalten.

Beschichtungsmittel enthaltend die erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren, wässrigen Dispersionen auf Polyurethanacrylatbasis, sowie Vernetzer auf Basis von Aminoharzen, blockierten Polyisocyanaten,

nicht blockierten Polyisocyanaten, Polyaziridinen und / oder Polycarbodiimiden, und / oder ein oder mehrere weitere Dispersionen, sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Weiterhin sind Substrate beschichtet mit den erfindungsgemäßen Beschichtungssystemen ein Gegenstand dieser Erfindung.

Beispiele

Der NCO-Gehalt wurde jeweils gemäß DIN 53185 titrimetrisch verfolgt.

Der Feststoffgehalt wurde gravimetrisch nach Abdampfen aller nichtflüchtigen Bestandteile gemäß
5 DIN 53216 bestimmt.

Die mittlere Teilchengröße wurde durch Laser-Korrelationsspektroskopie ermittelt.

Beispiel 1:**Herstellung eines erfindungsgemäßen Polyesters, Komponente B**

6574 Teile Isophthalsäure, Komponente B2, 1327 Teile Trimethylolpropan, Komponente B1, 7207
10 Teile Neopentylglykol, Komponente B1, und 4 Teile Fascat® 4100 (Butylstannonsäure, Arcema Inc., Philadelphia, PA, US) wurden gemeinsam unter Rühren auf 190 °C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde gehalten, bis eine Säurezahl von weniger als 1,5 mg KOH/g Substanz erreicht war. Es wurde ein Polyester mit einer mittleren Funktionalität von 2,3 und einer Hydroxylzahl von 365 mg KOH/g Substanz erhalten.

15 Beispiel 2:**Herstellung eines erfindungsgemäßen Polyesters, Komponente B**

1661 Teile Isophthalsäure, Komponente B2, 1661 Teile Terephthalsäure, Komponente B2, 782 Teile Ethylenglykol, Komponente B1, 1206 Teile Neopentylglykol, Komponente B1, und 1,5 Teile Fascat®
20 4100 (Butylstannonsäure, Arcema Inc., Philadelphia, PA, US) wurden gemeinsam unter Rühren auf 190 °C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde gehalten, bis eine Säurezahl von weniger als 1,5 mg KOH/g Substanz erreicht war. Es wurde ein Polyester mit einer mittleren Funktionalität von 2,0 und einer Hydroxylzahl von 99 mg KOH/g Substanz erhalten.

Beispiel 3:**Herstellung eines erfindungsgemäßen Polyesters, Komponente B**

25 1480 Teile Phthalsäureanhydrid, Komponente B2, und 985 Teile Ethylenglykol, Komponente B1, wurden gemeinsam unter Rühren auf 220 °C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde gehalten, bis eine Säurezahl von weniger als 1,5 mg KOH/g Substanz erreicht war. Es wurde ein Polyester mit einer mittleren Funktionalität von 2,0 und einer Hydroxylzahl von 288 mg KOH/g Substanz erhalten.

Beispiel 4:**Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen Polyesters, Komponente B**

- 1460 Teile Adipinsäure, Komponente B2, 219 Teile Trimethylolpropan, Komponente B1, und 1435 Teile Neopentylglykol, Komponente B1, wurden gemeinsam unter Rühren auf 220 °C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde gehalten, bis eine Säurezahl von weniger als 1,5 mg KOH/g Substanz erreicht war. Es wurde ein Polyester mit einer mittleren Funktionalität von 2,3 und einer Hydroxylzahl von 255 mg KOH/g Substanz erhalten.

Beispiel 5:**Herstellung des Polyesters aus EP-A 704469, Beispiel 1**

- 1503 Teile Isophthalsäure, 1321 Teile Adipinsäure und 2413 Teile Hexandiol wurden gemeinsam unter Rühren auf 220 °C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde gehalten, bis eine Säurezahl von weniger als 1,5 mg KOH/g Substanz erreicht war. Es wurde ein Polyester mit einer mittleren Funktionalität von 2,0 und einer Hydroxylzahl von 46 mg KOH/g Substanz erhalten.

Beispiel 6:**Herstellung einer erfindungsgemäßen, UV-härtbaren, wässrigen Polyurethan-Dispersion**

- Bei 60 °C wurden zu einer Mischung von 2236 Teilen 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, Komponente E, 2244 Teilen Desmodur[®] N 3300 (HDI-Trimerisat, Bayer AG, Leverkusen, DE), Komponente E und 0,75 Teilen Dibutylzinndilaurat in 1519 Teilen Aceton 1595 Teile 2-Hydroxyethylacrylat, Komponente A, zudosiert und weiter bei 60 °C verrührt bis ein NCO-Gehalt von 8,2 Gew.-% erreicht wurde. Anschließend wurden bei 40 °C 1373 Teile des Polyesters aus Beispiel 1), Komponente B, gelöst in 421 Teilen Aceton, 305 Teile Dimethylolpropionsäure, Komponente D, und 0,75 Teile Dibutylzinndilaurat zugegeben und die Mischung auf 60 °C unter Rühren aufgeheizt. Nach Erreichen eines NCO-Gehaltes von 0,6 Gew.-% wurde auf 40 °C abgekühlt, und es folgte die Neutralisation mit 147 Teilen Triethylamin. Die klare Lösung wurde unter Rühren in 11350 Teile Wasser eingetragen. Daraufhin wurde eine Mischung aus 43,6 Teilen Ethylendiamin, Komponente F, und 100 Teilen Wasser der Dispersion unter Rühren zugesetzt. Im Anschluss wurde das Aceton unter leichtem Vakuum aus der Dispersion abdestilliert. Man erhielt eine erfindungsgemäße, UV-härtbare, wässrige Polyurethan-Dispersion 6) mit einem Feststoffgehalt von 43 Gew.-%, einer mittleren Teilchengröße von 132 nm und einem pH-Wert von 8,5.

Beispiel 7:**Herstellung einer erfindungsgemäßen, UV-härtbaren, wässrigen Polyurethan-Dispersion**

410 Teile Desmodur[®] N 3300 (HDI-Trimerisat, Bayer AG, Leverkusen, DE), Komponente E, 0,3
Teile p-Methoxyphenol und 0,006 Teile Dibutylzinndilaurat wurden in 143 Teilen Aceton gelöst. Bei
5 60 °C erfolgte die Zugabe von 163 Teilen 2-Hydroxyethylacrylat, Komponente A. Nach Erreichen
eines NCO-Gehaltes von 4,1 Gew.-% wurde auf 40 °C abgekühlt und 435 Teile einer 80%igen
acetonischen Lösung des Polyesters aus Beispiel 2), Komponente B, 47 Teile Dimethylolpropionsäure,
Komponente D, 92 Teile 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, Komponente E, 110 Teile Aceton und
0,5 Teile Dibutylzinndilaurat zugegeben. Im Anschluss wurde das Gemisch bei 60 °C bis zum
10 Erreichen eines NCO-Gehaltes von 0,9 Gew.-% gerührt, auf 40 °C abgekühlt, mit 25 Teilen
Dimethylethanolamin neutralisiert und 1400 Teile Wasser unter Rühren zugegeben. Daraufhin wurde
eine Mischung aus 7,0 Teilen Ethylendiamin, Komponente F, und 50 Teilen Aceton der Dispersion
unter Rühren zugesetzt. Im Anschluss wurde das Aceton unter leichtem Vakuum aus der Dispersion
abdestilliert. Man erhielt eine erfindungsgemäße, UV-härtbare, wässrige Polyurethan-Dispersion 7)
15 mit einem Feststoffgehalt von 42 Gew.-%, einer mittleren Teilchengröße von 93 nm und einem pH-
Wert von 8,6.

Beispiel 8:**Herstellung einer erfindungsgemäßen, UV-härtbaren, wässrigen Polyurethan-Dispersion**

927 Teile des Polyesters aus Beispiel 3), Komponente B, wurden bei 65 °C aufgeschmolzen und in
20 1900 Teilen Aceton gelöst. Anschließend wurden bei 40 °C 2047 Teile 2-Hydroxyethylacrylat,
Komponente A, 305 Teile Dimethylolpropionsäure, Komponente D, 2236 Teile 4,4'-
Diisocyanatodicyclohexylmethan, Komponente E, und 1,5 Teile Dibutylzinndilaurat zugegeben und
die Mischung auf 60 °C unter Rühren aufgeheizt. Es folgte die Zugabe von 2244 Teilen Desmodur[®] N
3300 (HDI-Trimerisat, Bayer AG, Leverkusen, DE), Komponente E. Nach Erreichen eines NCO-
25 Gehaltes von 0,6 Gew.-% wurde auf 40 °C abgekühlt, und es folgte die Neutralisation mit 173 Teilen
Triethylamin. Die klare Lösung wurde unter Rühren in 11350 Teile Wasser eingetragen. Daraufhin
wurde eine Mischung aus 35,5 Teilen Ethylendiamin, Komponente F, und 100 Teilen Wasser der
Dispersion unter Rühren zugesetzt. Im Anschluss wurde das Aceton unter leichtem Vakuum aus der
Dispersion abdestilliert. Man erhielt eine erfindungsgemäße, UV-härtbare, wässrige Polyurethan-
30 Dispersion 8) mit einem Feststoffgehalt von 41 Gew.-%, einer mittleren Teilchengröße von 117 nm
und einem pH-Wert von 8,3.

Beispiel 9:**Herstellung einer erfindungsgemäßen, UV-härtbaren, wässrigen Polyurethan-Dispersion**

298 Teile Pentaerythrittriacrylat, Komponente A, 116 Teile 2-Hydroxyethylacrylat, Komponente A, 1427 Teile einer 80%igen acetonischen Lösung des Polyesters aus Beispiel 2), Komponente B und 5 134 Teile Dimethylolpropionsäure, Komponente D, wurden in 930 Teilen Aceton gelöst. Es folgte die Zugabe von 269 Teilen Hexamethylendiisocyanat, Komponente E, 269 Teilen Toluol-2,4-diisocyanat, Komponente E, und 0,4 Teilen Zinndi(ethylhexanoat). Anschließend wurde unter Rühren auf 60 °C erwärmt und erst nach Erreichen eines NCO-Gehaltes von 0,9 Gew.-% auf 40 °C abgekühlt. Es folgte die Neutralisation mit 81 Teilen Triethylamin und nach Verdünnung mit weiteren 290 Teilen Aceton 10 die Zugabe von 23,1 Teilen Ethylendiamin, Komponente F. Unter Rühren wurden 2200 Teile Wasser in die klare Lösung eingetragen. Im Anschluss wurde das Aceton unter leichtem Vakuum aus der Dispersion abdestilliert. Man erhielt eine erfindungsgemäße, UV-härtbare, wässrige Polyurethan-Dispersion 9) mit einem Feststoffgehalt von 41 Gew.-%, einer mittleren Teilchengröße von 33 nm und einem pH-Wert von 7,0.

15 **Beispiel 10:****Herstellung einer erfindungsgemäßen, UV-härtbaren, wässrigen Polyurethan-Dispersion**

Bei 60 °C wurden zu einer Mischung von 2236 Teilen 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, Komponente E, 2244 Teilen Desmodur[®] N 3300 (HDI-Trimerisat, Bayer AG, Leverkusen, DE), Komponente E und 0,75 Teilen Dibutylzinndilaurat in 1519 Teilen Aceton 1595 Teile 20 2-Hydroxyethylacrylat, Komponente A, zudosiert und weiter bei 60 °C verrührt bis ein NCO-Gehalt von 8,2 Gew.-% erreicht wurde. Anschließend wurden bei 40 °C 1373 Teile des Polyesters aus Beispiel 1), Komponente B, gelöst in 421 Teilen Aceton, 305 Teile Dimethylolpropionsäure, Komponente D, und 0,75 Teile Dibutylzinndilaurat zugegeben und die Mischung auf 60 °C unter Rühren aufgeheizt. Nach Erreichen eines NCO-Gehaltes von 0,6 Gew.-% wurde auf 40 °C abgekühlt, und es folgte die 25 Neutralisation mit 147 Teilen Triethylamin und die Zugabe von 795 Teilen des Ditrimethylolpropanetraacrylats Ebecryl[®] 140 (Cytac Surface Specialties SA/NV, Drogenbos, Belgien), Komponente ii. Die klare Lösung wurde unter Rühren in 12860 Teile Wasser eingetragen. Daraufhin wurde eine Mischung aus 43,6 Teilen Ethylendiamin, Komponente F, und 100 Teilen Wasser der Dispersion unter Rühren zugesetzt. Im Anschluss wurde das Aceton unter leichtem Vakuum aus der 30 Dispersion abdestilliert. Man erhielt eine erfindungsgemäße, UV-härtbare, wässrige Polyurethan-Dispersion 10) mit einem Feststoffgehalt von 43 Gew.-%, einer mittleren Teilchengröße von 140 nm und einem pH-Wert von 8,4.

Beispiel 11:**Herstellung einer erfindungsgemäßen, UV-härtbaren, wässrigen Polyurethan-Dispersion**

Bei 60 °C wurden zu einer Mischung von 2236 Teilen 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, Komponente E, 2244 Teilen Desmodur[®] N 3300 (HDI-Trimerisat, Bayer AG, Leverkusen, DE),
5 Komponente E und 0,75 Teilen Dibutylzinndilaurat in 1519 Teilen Aceton 1595 Teile 2-Hydroxyethylacrylat, Komponente A, zudosiert und weiter bei 60 °C verrührt bis ein NCO-Gehalt von 8,2 Gew.-% erreicht wurde. Anschließend wurden bei 40 °C 1373 Teile des Polyesters aus Beispiel 1),
10 Komponente B, gelöst in 421 Teilen Aceton, 305 Teile Dimethylolpropionsäure, Komponente D, und 0,75 Teile Dibutylzinndilaurat zugegeben und die Mischung auf 60 °C unter Rühren aufgeheizt. Nach Erreichen eines NCO-Gehaltes von 0,1 Gew.-% wurde auf 40 °C abgekühlt, und es folgte die Neutralisation mit 147 Teilen Triethylamin. Die klare Lösung wurde unter Rühren in 11350 Teile Wasser eingetragen. Im Anschluss wurde das Aceton unter leichtem Vakuum aus der Dispersion abdestilliert. Man erhielt eine erfindungsgemäße, UV-härtbare, wässrige Polyurethan-Dispersion 11) mit einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-%, einer mittleren Teilchengröße von 93 nm und einem pH-
15 Wert von 8,2.

Beispiel 12:**Herstellung einer nicht erfindungsgemäßen, UV-härtbaren, wässrigen Polyurethan-Dispersion**

1362 Teile des Polyesters aus Beispiel 4), Komponente B, wurden bei 65 °C aufgeschmolzen und in 2000 Teilen Aceton gelöst. Anschließend wurden bei 40 °C 2047 Teile 2-Hydroxyethylacrylat,
20 Komponente A, 305 Teile Dimethylolpropionsäure, Komponente D, 2236 Teile 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, Komponente E, und 1,5 Teile Dibutylzinndilaurat zugegeben und die Mischung auf 60 °C unter Rühren aufgeheizt. Es folgte die Zugabe von 2244 Teilen Desmodur[®] N 3300 (HDI-Trimerisat, Bayer AG, Leverkusen, DE), Komponente E. Nach Erreichen eines NCO-Gehaltes von 0,6 Gew.-% wurde auf 40 °C abgekühlt, und es folgte die Neutralisation mit 173 Teilen
25 Triethylamin. Die klare Lösung wurde unter Rühren in 12000 Teile Wasser eingetragen. Daraufhin wurde eine Mischung aus 35,5 Teilen Ethylendiamin, Komponente F, und 100 Teilen Wasser der Dispersion unter Rühren zugesetzt. Im Anschluss wurde das Aceton unter leichtem Vakuum aus der Dispersion abdestilliert. Man erhielt eine UV-härtbare, wässrige Polyurethan-Dispersion 12) mit einem Feststoffgehalt von 35 Gew.-%, einer mittleren Teilchengröße von 74 nm und einem pH-Wert
30 von 8,5.

Beispiel 13:**Herstellung der Polyurethandispersion 1 aus EP-A 704469**

47,7 Teile des Polyesters aus Beispiel 5), 54,6 Teile 2-Hydroxyethylacrylat, 22,7 Teile 1,4-Butandiol, 0,2 Teile p-Methoxyphenol, 0,6 Teile 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol und 0,14 Teile Dibutylzinndilaurat
5 wurden in 116 Teilen Aceton gelöst und auf 60 °C aufgeheizt. Unter Rühren wurde eine Mischung von 111 Teilen Isophorondiisocyanat und Desmodur[®] N 3300 (HDI-Trimerisat, Bayer AG, Leverkusen DE) über 2 Stunden zudosiert. Nach anderthalb Stunden wurde der theoretische NCO-Gehalt von 1,75 Gew.-% erreicht, 43,5 Teile einer 40%igen wässrigen PUD-Salzlösung über 10
10 Minuten zugegeben, nach weiteren 20 Minuten 329 Teile Wasser zugegeben und das Aceton unter leichtem Vakuum aus der Dispersion abdestilliert. Man erhielt eine UV-härtbare, wässrige Polyurethan-Dispersion 13) gemäß EP-A 704469 mit einem Feststoffgehalt von 36 Gew.-%, einer mittleren Teilchengröße von 104 nm und einem pH-Wert von 8,2.

Tabelle 1: Formulierungen für pigmentierte Systeme

	Pigmentierte Lacke [A-1] und [A-2] (Gewichtsteile)	Klarlack [A-3] (Gewichtsteile)
UV-Dispersion (angepasst auf 40% Festkörper)	122,00	150
Butylglykol / Wasser (1:1)	10,00	12
Silikonoberflächenadditiv BYK® 373 ¹	0,20	-
Benetzungsmittel BYK® 346 ²	0,40	0,3
Irgacure® 500 ³	2,00	1,5
Irgacure® 819 DW ⁴	2,00	-
Entschäumer Dehydran 1293 ⁵	1,00	
TiO ₂ -Paste Apuis 0062 ⁶	49,00	-
Verdickungsmittel BYK® 425 ⁷	2,00	0,4
Wasser	11,40	-
Gesamt	200,00	164,2

Erläuterungen zu den Fußnoten siehe Tabelle 2.

Tabelle 2: Applikations- und Härtingsbedingungen für pigmentierte Systeme

	Pigmentierte Lacke [A-1]	Pigmentierte Lacke [A-2]	Klarlack [A-3]
Substrat	Holz	Glas	Glas
Auftrag durch Rakeln	Kastenraker, 2 x 150 µm, Nassfilm	Kastenraker, 1 x 150 µm, Nassfilm	Kastenraker, 1 x 150 µm, Nassfilm
Entlüftungszeit	10 min, 50 °C	10 min, 50 °C	10 min, 50 °C
Härtung	3 m/min (Ga + Hg) ⁸	3, 5 m/min ⁹ (Ga + Hg) ⁸	3, 5 m/min ⁹ (Hg) ⁸

5 ¹ Lösung eines polyethermodifizierten, hydroxyfunktionellen Polydimethylsiloxans der Fa. BYK, Wesel, DE

² Lösung eines polyethermodifizierten Polydimethylsiloxans der Fa. BYK, Wesel, DE

³ eine Mischung von Benzophenon und (1-Hydroxycyclohexyl)phenylketon der Fa. Ciba, Lampertheim, DE

10 ⁴ Phenylbis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinoxid der Fa. Ciba, Lampertheim, DE

⁵ Modifiziertes Polydimethylsiloxan der Fa. Cognis, Düsseldorf, DE

⁶ Pigmentpaste der Fa. Heubach, Langelsheim, DE

⁷ Lösung eines harnstoffmodifizierten Polyurethans der Fa. BYK, Wesel, DE

⁸ UV-Anlage der Fa. Barberán, Model HOK - 6/2 (ca. 80 W/cm)

⁹ Zum Test der Reaktivität wird die nach der Aushärtung erzielte Härte in Pendelsekunden (nach DIN 53157) in Abhängigkeit von verschiedenen Bandlaufgeschwindigkeiten gemessen. Bleibt die
5 Pendelhärte auch bei höchster Bandgeschwindigkeit bei Werten über 100 Pendelsekunden, so besitzt die Beschichtung eine ausgezeichnete Reaktivität.

Nach der UV-Härtung werden die beschichteten Substrate gelagert (Holz 1 d bei 50 °C bzw. Glas 1 h bei Raumtemperatur im Exikator) und anschließend den Prüfungen unterzogen.

10 **Tabelle 3: Daten zur anwendungstechnischen Prüfung pigmentierter Systeme**

Anwendungstechnische Prüfung	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 12	Beispiel 13 (EP-A 704 469)
Filmtransparenz ¹⁰ , Klarlack [A-3]	4	5	2	4	3	4	5
Lagerstabilität: 50 °C/24 h	OK						
Lagerstabilität: 40 °C/28 d	OK						
Wasserfestigkeit ¹¹ , pigmentierter Lack [A-1]	5	5	5	5	5	5	5
Kaffeebeständigkeit ¹¹ , pigmentierter Lack [A-1]	5	4-5	3	5	5	2-3	3
Ethanol/Wasser(50%)-Beständigkeit ¹¹ , pigmentierter Lack [A-1]	5	5	4-5	5	5	5	4
Rotweinbeständigkeit ¹¹ , pigmentierter Lack [A-1]	5	4-5	4	5	5	3	3
Ethanolbeständigkeit(98%) ¹¹ , pigmentierter Lack [A-1]	5	5	4-5	4	5	4-5	4
Pendelhärte nach König, Klarlack [A-3] nach phk. Trocknung	64 sec	64 sec	17 sec	116 sec	45 sec	klebrig	31 sec
Pendelhärte nach König, Klarlack [A-3] nach UV-Härtung	200 sec, 190 sec	148 sec, 146 sec	174 sec, 162 sec	220 sec, 219 sec	210 sec, 205 sec	193 sec, 188 sec	158 sec, 153 sec
Pendelhärte nach König, pigmentierter Lack [A-2]	150 sec, 143 sec	188 sec, 185 sec	109 sec, 88 sec	199 sec, 196 sec	172 sec, 169 sec	118 sec, 69 sec	132 sec, 109 sec
Weissanlaufen nach Verkratzen, ¹² Klarlack [A-3]	5	5	5	4	4	5	3

¹⁰ Die Filmtransparenz wird durch Aufziehen eines Filmes auf einer Glasplatte und anschließender physikalischer Trocknung visuell beurteilt:

Note 5: klar, keine Trübung oder Schleierbildung erkennbar

Note 4: bei einem Betrachtungswinkel von ca. 10-20 ° ist eine leichte Schleierbildung erkennbar

5 Note 3: bei einem Betrachtungswinkel von ca. 45-80 ° ist eine leichte Trübung erkennbar

Note 2: deutliche Trübung

Note 1: matte Oberfläche bzw. griesige Oberfläche

¹¹ Die Beständigkeitseigenschaften werden nach 16 Stunden Belastung durch optische Inaugenscheinnahme beurteilt:

10 Note 5: Keine sichtbaren Veränderungen (keine Beschädigung).

Note 4: Leichte Glanz- oder Farbtonveränderung, nur sichtbar, wenn sich die Lichtquelle in der Prüfoberfläche auf oder dicht neben der Markierung spiegelt und direkt zum Auge des Betrachters reflektiert wird, oder einige eben erkennbare, abgegrenzte Markierungen (Quellungsring erkennbar, bzw. keine Erweichung mit dem Fingernagel erkennbar).

15 Note 3: Leichte Markierung aus mehreren Blickwinkeln zu sehen, zum Beispiel ein eben erkennbarer fast völliger Kreis oder Kreisfläche (Quellungsring erkennbar, Kratzspuren des Fingernagels erkennbar)

Note 2: Starke Markierung, die Oberflächenstruktur ist jedoch weitgehend unverändert. (geschlossener Quellungsring, Kratzspuren feststellbar).

20 Note 1: Starke Markierung, die Oberflächenstruktur ist jedoch weitgehend unverändert, Markierung ist bis zum Untergrund durchkratzbar

Note 0: Starke Markierung, die Oberflächenstruktur ist verändert oder das Oberflächenmaterial ist ganz oder teilweise zerstört oder das Filterpapier haftet an der Oberfläche.

¹² Das Weissanlaufen nach Verkratzung wird durch Verkratzen mittels einer Münze geprüft. Ist an
25 der Verkratzungsstelle keinerlei Weissanlaufen erkennbar, dann wird dieses Ergebnis als exzellent beurteilt (Note 5).

Tabelle 4: Formulierungen für Klarlack-Systeme

	Klarlack [A-4, A-5] (Gewichtsteile)
UV-Dispersion (angepasst auf 40% Festkörper)	150
Butylglykol / Wasser (1:1)	12
Irgacure [®] 500 ³	1,5
Benetzungsmittel BYK [®] 346 ²	0,3
Verdickungsmittel BYK [®] 425 ⁷	0,4
Gesamt	164,2

Erläuterungen zu den Fußnoten siehe Tabelle 2.

Tabelle 5: Applikations- und Härtingsbedingungen für Klarlack-Systeme

	Klarlack [A-4]	Klarlack [A-5]
Substrat	Holz	Glas
Auftrag durch Rakeln	Kastenrakel, 1 x 150 µm, Nassfilm	Kastenrakel, 1 x 150 µm, Nassfilm
Entlüftungszeit	10 min, 50 °C	10 min, 50 °C
Härtung	3, 5 m/min ⁹ (Hg) ⁸	3, 5 m/min ⁹ (Hg) ⁸

Erläuterungen zu den Fußnoten siehe Tabelle 2.

- Nach der UV-Härtung werden die beschichteten Substrate gelagert (Glas 1 h bei Raumtemperatur im Exikator) und anschließend den Prüfungen unterzogen.

Tabelle 6: Daten zur anwendungstechnischen Prüfung von Klarlacksystemen

Anwendungstechnische Prüfung	Beispiel 6	Beispiel 13 (EP-A 704 469)
Filmtransparenz ¹⁰ , Klarlack [A-5]	5	5
Lagerstabilität: 50 °C/24 h	OK	OK
Lagerstabilität: 40 °C/28 d	OK	OK
Wasserfestigkeit ¹¹ , Klarlack [A-4]	5	5
Kaffeebeständigkeit ¹¹ , Klarlack [A-4]	5	5
Ethanol/Wasser(50%)- Beständigkeit, ¹¹ Klarlack [A-4]	5	4
Rotweinbeständigkeit ¹¹ , Klarlack [A-4]	5	5
Ethanolbeständigkeit(98%) ¹¹ , Klarlack [A-4]	5	3
Pendelhärte nach König, Klarlack [A-5] nach phk. Trocknung	64 sec	31 sec
Pendelhärte nach König, Klarlack [A-5] nach UV-Härtung	189 sec, 180 sec	158 sec, 153 sec
Weissanlaufen nach Verkratzen, Klarlack ¹² , [A-5]	5	3

Erläuterungen zu den Fußnoten siehe Tabelle 3.

In der pigmentierten Formulierung zeigen die erfindungsgemäßen Beispiele 6) bis 10) im Vergleich
5 zum nicht erfindungsgemäßen Beispiel 12) und dem Vergleichsbeispiel 13) deutlich bessere
Fleckenbeständigkeiten gegen Kaffee und Rotwein sowie eine bessere Beständigkeit gegen Ethanol.
Zudem werden für die Beispiele 6) bis 10) sehr ausgeprägte physikalische Antrocknungen und hohe
Pendelhärten nach Strahlenhärtung erreicht. Das nicht erfindungsgemäße Beispiel 12) zeigt deutlich,
10 dass sowohl der Rückgang in Pendelhärten nach physikalischer Trocknung und nach Strahlenhärtung
sowie die schlechteren Beständigkeiten gegen Kaffee, Rotwein und Ethanol auf den aliphatische
Disäuren-enthaltenden, flexibilisierenden Polyester aus Beispiel 4) zurückzuführen sind.

Beispiel 8), eine erfindungsgemäße, UV-härtbare Polyurethandispersion auf Basis eines Phthalsäure-
haltigen Polyesters, schneidet in der pigmentierten Formulierung bei den Beständigkeiten gegen
Kaffee, Rotwein und Ethanol noch gut aber im Vergleich zu den Beispielen 6), 7), 9) und 10) etwas
15 schlechter ab. Hierauf begründet sich die besondere Bevorzugung von Isophthalsäure- und / oder
Terephthalsäure-haltigen Polyestern für die erfindungsgemäßen Systeme.

In der Klarlack-Formulierung ist Beispiel 6) dem Vergleichsbeispiel 13) in den Beständigkeiten gegen Ethanol überlegen. Es werden zudem sowohl nach physikalischer Trocknung als auch nach Strahlenhärtung höhere Pendelhärten erreicht, ohne dass beim Weisanlaufen nach Verkratzung schlechtere Werte erhalten werden.

Patentansprüche

1. Strahlenhärtbare, wässrige Dispersionen auf Basis von Polyurethanacrylaten (i) enthaltend als Aufbaukomponenten
 - A) eine oder mehrere Verbindungen monohydroxyfunktioneller, (Meth)acrylatgruppenhaltiger Alkohole,
5
 - B) Polyesterpolyole erhältlich aus
 - B1) aliphatischen Diolen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen zwischen den beiden OH-Funktionen und / oder aliphatischen Triolen und
 - B2) aromatischen Di- und / oder Tricarbonsäuren,
 - 10 C) gegebenenfalls von A und B verschiedene Polyole,
 - D) eine oder mehrere Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und zusätzlich nichtionische, ionische oder zur Ausbildung von ionischen Gruppen befähigte Gruppen, die für die Polyurethandispersion dispergierend wirken,
 - E) organische Polyisocyanate,
 - 15 F) gegebenenfalls von A bis D verschiedene Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe.
2. Strahlenhärtbare, wässrige Dispersionen auf Basis von Polyurethanacrylaten (i) gemäß Anspruch 1, enthaltend zusätzlich eine Komponente ii, wobei es sich um Reaktivverdünner, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Gruppe aufweisen, handelt.
- 20 3. Strahlenhärtbare, wässrige Dispersionen auf Basis von Polyurethanacrylaten gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Aufbaukomponente B zu 5-75 Gew.-% eingesetzt wird, wobei sich die Komponenten A bis F zu 100 Gew.-% addieren.
4. Strahlenhärtbare, wässrige Dispersionen auf Basis von Polyurethanacrylaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Aufbaukomponente B eine OH-Zahl von 20-
25 500 mg KOH/g Substanz aufweist.
5. Strahlenhärtbare, wässrige Dispersionen auf Basis von Polyurethanacrylaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Aufbaukomponente A 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, Pentaerythrittriacrylat,

Dipentaerythritpentaacrylat, das Additionsprodukt aus Ethylmethylheptansäure-glycidylester mit (Meth)acrylsäure und / oder deren technischen Gemischen eingesetzt werden.

- 5 6. Strahlenhärtbare, wässrige Dispersionen auf Basis von Polyurethanacrylaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente B1 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Neopentylglykol, 2-Ethyl-2-butylpropandiol, 1,3-Butandiol, 1,2- und 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Butandiol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Glycerin und / oder Rizinusöl und als Komponente B2 Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, die Anhydride der genannten Säuren und / oder Gemische der genannten Verbindungen eingesetzt werden.
- 10 7. Strahlenhärtbare, wässrige Dispersionen auf Basis von Polyurethanacrylaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente B1 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, Neopentylglykol und / oder Trimethylolpropan und als Komponente B2 Isophthalsäure und / oder Terephthalsäure eingesetzt werden.
- 15 8. Strahlenhärtbare, wässrige Dispersionen auf Basis von Polyurethanacrylaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente D 2-(2-Amino-ethylamino)ethansulfonsäure, 3-(Cyclohexylamino)propan-1-sulfonsäure, das Additionsprodukt von Isophorondiamin und Acrylsäure (EP 916 647 A1, Beispiel 1), Hydroxypivalinsäure, Dimethylolpropionsäure, Triethanolamin, Tripropanolamin, N-Methyldiethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin, monofunktionelle gemischte Polyalkylenoxidpolyether, die ≥ 40 mol-% Ethylenoxid- und ≤ 60 mol-% Propylenoxideinheiten aufweisen und / oder Gemische der
20 genannten Verbindungen eingesetzt werden.
- 25 9. Strahlenhärtbare, wässrige Dispersionen auf Basis von Polyurethanacrylaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente E 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat oder IPDI), 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, deren Mischungen untereinander, Homologe bzw. Oligomere von 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat oder IPDI) und 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan mit Biuret-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Allophanat-, Iminooxadiazindion- und / oder Uretdiongruppen, Mischungen dieser Homologen bzw.
30 Oligomeren untereinander, oder Mischungen dieser Homologen bzw. Oligomeren mit den zuvor aufgeführten Polyisocyanaten eingesetzt werden.
10. Verfahren zur Herstellung der strahlenhärtbaren, wässrigen Dispersionen auf Basis von Polyurethanacrylaten (i) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass durch Umsetzen der Komponenten A-D in einem oder mehreren Reaktionsschritten mit

Komponente E ein Polyurethanacrylatprepolymer (i) erhalten wird, wobei ein Neutralisationsmittel zur Erzeugung der für die Dispergierung notwendigen ionischen Gruppen vor, während oder nach der Prepolymerherstellung zugegeben werden kann, gefolgt von einem Dispergierschritt durch Zugabe von Wasser zum Prepolymer bzw. Überführen des Prepolymers in eine wässrige Vorlage, wobei vor, während oder nach der Dispergierung eine Kettenverlängerung mittels Komponente F erfolgen kann.

- 5
11. Verfahren zur Herstellung der strahlenhärtbaren, wässrigen Dispersionen auf Basis von Polyurethanacrylaten (i) gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die molaren Verhältnisse von Isocyanatgruppen in (E) zu gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen in (A), (B), (C) und (D) von 0,8 : 1 bis 2,5 : 1 betragen.
- 10
12. Verfahren gemäß Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass als weitere Komponente ein oder mehrere Reaktivverdünner mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Gruppe (Komponente ii) beigemischt werden.
- 15
13. Verwendung der strahlenhärtbaren, wässrigen Dispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, zur Herstellung von Beschichtungen, Lacken oder Klebstoffen.
14. Beschichtungsmittel enthaltend die erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren, wässrigen Dispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, auf Polyurethanacrylatbasis, sowie Vernetzer auf Basis von Aminoharzen, blockierten Polyisocyanaten, nicht blockierten Polyisocyanaten, Polyaziridinen und / oder Polycarbodiimiden, und / oder ein oder mehrere weitere Dispersionen.
- 20
15. Substrate beschichtet mit Beschichtungsmitteln gemäß Anspruch 14.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2010/000567
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G18/08 C08G18/42 C08G18/67 C09D175/14
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G C09D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 34 763 A1 (HERBERTS GMBH & CO KG [DE]) 25 January 2001 (2001-01-25) claims 1-9 example 1 page 5, line 1 - line 5	1-15
X	EP 0 704 469 A2 (BASF AG [DE]) 3 April 1996 (1996-04-03) cited in the application examples 1-4 table 1 claims 1-7	1,3-12, 15
X	DE 197 46 327 C1 (HERBERTS & CO GMBH [DE]) 8 April 1999 (1999-04-08) claims 1-7 examples Herstellungsbeispiel 1-4	1,3-12, 15
	-/--	

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	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 12 April 2010	Date of mailing of the international search report 20/04/2010
---	---

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 Pouilley, Delphine
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/000567

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 2008/098972 A1 (BASF SE [DE]; TUERK HOLGER [DE]; SIMPSON PAUL ANDREW [DE]; DIEHLMANN G) 21 August 2008 (2008-08-21) claims 1-21 examples I.1.-I.2.</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	<p>1, 3-12, 15</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/000567

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19934763	A1	25-01-2001	NONE
EP 0704469	A2	03-04-1996	AT 190328 T 15-03-2000 CA 2159265 A1 29-03-1996 DE 4434554 A1 04-04-1996 JP 8109238 A 30-04-1996
DE 19746327	C1	08-04-1999	NONE
WO 2008098972	A1	21-08-2008	CN 101616946 A 30-12-2009 EP 2121793 A1 25-11-2009 US 2010075115 A1 25-03-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/000567

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G18/08 C08G18/42 C08G18/67 C09D175/14 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter 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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 199 34 763 A1 (HERBERTS GMBH & CO KG [DE]) 25. Januar 2001 (2001-01-25) Ansprüche 1-9 Beispiel 1 Seite 5, Zeile 1 - Zeile 5 -----	1-15
X	EP 0 704 469 A2 (BASF AG [DE]) 3. April 1996 (1996-04-03) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1-4 Tabelle 1 Ansprüche 1-7 -----	1,3-12, 15
X	DE 197 46 327 C1 (HERBERTS & CO GMBH [DE]) 8. April 1999 (1999-04-08) Ansprüche 1-7 Beispiele Herstellungsbeispiel 1-4 ----- -/--	1,3-12, 15
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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 12. April 2010		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 20/04/2010
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 Pouilley, Delphine

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/000567

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2008/098972 A1 (BASF SE [DE]; TUERK HOLGER [DE]; SIMPSON PAUL ANDREW [DE]; DIEHLMANN G) 21. August 2008 (2008-08-21) Ansprüche 1-21 Beispiele I.1.-I.2. -----	1,3-12, 15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/000567

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19934763	A1	25-01-2001	KEINE
EP 0704469	A2	03-04-1996	AT 190328 T 15-03-2000 CA 2159265 A1 29-03-1996 DE 4434554 A1 04-04-1996 JP 8109238 A 30-04-1996
DE 19746327	C1	08-04-1999	KEINE
WO 2008098972	A1	21-08-2008	CN 101616946 A 30-12-2009 EP 2121793 A1 25-11-2009 US 2010075115 A1 25-03-2010