

(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
12. Oktober 2017 (12.10.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/174444 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C07C 69/54 (2006.01) C09D 133/08 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2017/057602
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
30. März 2017 (30.03.2017)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
16164361.4 8. April 2016 (08.04.2016) EP
- (71) **Anmelder:** BASF SE [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein (DE).
- (72) **Erfinder:** HAAF-KLEINHUBBERT, Christina; Königsbergerstr. 96, 69502 Hemsbach (DE). ZARBAKSH, Sirius; Neustadterstr 25, 67117 Limburgerhof (DE). BARO, Juergen; Im Unteren Zehen 19, 73732 Esslingen (DE). BECKER, Katrin; Steubenstr. 54, 68163 Mannheim (DE). BLANCHOT, Mathieu; Sudetenstrasse 2, 67245 Lamsheim (DE). MIRTSCHIN, Sebastian; Q7 12b, 68161 Mannheim (DE).
- (74) **Anwalt:** BASF IP ASSOCIATION; BASF SE, G-FLP - C006, 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) **Title:** TRIMETHYLOLPROPANE DERIVATIVES

(54) **Bezeichnung :** TRIMETHYLOLPROPAN-DERIVATE

(57) **Abstract:** The invention relates to trimethylolpropane derivatives (I), obtained via the reaction of compositions (II) with a dicarboxylic acid (IIIa) and/or the anhydride (IIIb) thereof and (meth)acrylic acid (IV) in a first step, wherein the compounds (IIIa) and (IIIb) have a molar weight below 300 g/mol, provided that the compositions (II) are compositions that can be obtained via the addition of ethylene oxide to trimethylolpropane, wherein the compounds (II) have an OHN (hydroxyl number) in the region of 538 to 572 mg KOH/g, measured according to DIN 53240, wherein, during the reaction of the compositions (II) with the compounds (III) and (meth)acrylic acid (IV), the reaction ratios of the reactants are adjusted in such a way that 0.05 to 0.5 mol of the compounds (III) and 0.8 to 1.5 mol of (meth)acrylic acid (IV) is introduced per mole of the OH groups of the compositions (II), and the reaction mixture obtained in the first step is reacted with one or more multifunctional epoxides (V) in a second step, provided that the acid number of the reaction mixture obtained in the second step is 10 mg KOH per gram of substance or less. The compounds (I) are suitable for coating the surfaces of solid substrates.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft Trimethylolpropan-Derivate (I), dadurch erhältlich, dass man in einem ersten Schritt Zusammensetzungen (II) mit einer Dicarbonsäure (IIIa) und/oder deren Anhydrid (IIIb) und (Meth)acrylsäure (IV) umsetzt, wobei die Verbindungen (IIIa) und (IIIb) ein Molgewicht unterhalb von 300 g/mol aufweisen, mit der Maßgabe, dass es sich bei den Zusammensetzungen (II) um Zusammensetzungen handelt, die dadurch erhältlich sind, dass man Ethylenoxid an Trimethylolpropan anlagert, wobei die Zusammensetzungen (II) eine OHZ (Hydroxylzahl) im Bereich von 538 bis 572 mg KOH/g - gemessen nach DIN 53240 - aufweisen, wobei man bei der Umsetzung der Zusammensetzungen (II) mit den Verbindungen (III) und (Meth)acrylsäure (IV) die Umsetzungsverhältnisse der Reaktanden so einstellt, dass man pro mol OH-Gruppen der Zusammensetzungen (II) 0,05 bis 0,5 mol der Verbindungen (III) und 0,8 bis 1,5 mol (Meth)acrylsäure (IV) einsetzt, und das im ersten Schritt erhaltene Reaktionsgemisch in einem zweiten Schritt mit ein oder mehreren polyfunktionellen Epoxiden (V) umsetzt, mit der Maßgabe, dass die Säurezahl des im zweiten Schritt erhaltenen Reaktionsgemisches 10 mg KOH pro g Substanz oder weniger beträgt. Die Verbindungen (I) eignen sich zur Beschichtung der Oberflächen fester Substrate.

WO 2017/174444 A1

Trimethylolpropan-Derivate

5 Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft Trimethylolpropan-Derivate spezieller Struktur, die sich zur Beschichtung der Oberflächen fester Substrate, eignen.

Stand der Technik

10

DE-A-102010044206 beschreibt strahlungshärtbare Gemische, erhältlich durch Umsetzung von (Meth)acrylsäure mit 3,0- bis 4,0-fach propoxyliertem Glycerin, gefolgt von der Entfernung überschüssiger (Meth)acrylsäure aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch mit Hilfe einer wässrigen Extraktion.

15

EP-A-680,985 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung strahlungshärtbarer Acrylate, wobei in einer ersten Stufe Hydroxyverbindungen mit (Meth)acrylsäure umgesetzt werden und das erhaltene Reaktionsprodukt anschließend in oder vor der sich anschließenden zweiten Stufe mit Epoxiden zur Reaktion gebracht wird. Bei den Hydroxyverbindungen kann es sich um Polyole handeln, insbesondere Trimethylolpropan, Glycerin oder Pentaerythrit. Die Polyole können oxalkyliert sein, wobei lediglich offenbart ist, der Oxalkylierungsgrad könne 0 bis 10 und vorzugsweise 1 bis 10 betragen.

20

Beschreibung der Erfindung

25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Substanzen zur Verfügung zu stellen, die sich zur Beschichtung der Oberflächen fester Substrate, insbesondere Holz und Papier, eignen, wobei die Aushärtung der Beschichtung durch Strahlenhärtung, insbesondere mit UV-Licht, erfolgt. Die ausgehärteten Beschichtungen, insbesondere die UV-gehärteten Lacke, sollten dabei gute Eigen-

schaften in Bezug auf Härte und Elastizität sowie Chemikalien- und Lebensmittelbeständigkeit aufweisen, insbesondere im Hinblick auf Schwarztee und Banane sowie Bleistift.

Gegenstand der Erfindung sind zunächst Trimethylolpropan-Derivate (I), dadurch erhältlich, dass man in einem ersten Schritt Zusammensetzungen (II) mit einer Dicarbonsäure (IIIa) und/oder deren Anhydrid (IIIb) und (Meth)acrylsäure (IV) umsetzt, wobei die Verbindungen (IIIa) und (IIIb) ein Molgewicht unterhalb von 300 g/mol aufweisen, mit der Maßgabe, dass es sich bei den Zusammensetzungen (II) um Zusammensetzungen handelt, die dadurch erhältlich sind, dass man Ethylenoxid an Trimethylolpropan anlagert, wobei die Zusammensetzungen (II) eine OHZ (Hydroxylzahl) im Bereich von 538 bis 572 mg KOH/g – gemessen nach DIN 53240 – aufweisen, wobei man bei der Umsetzung der Zusammensetzungen (II) mit den Verbindungen (III) und (Meth)acrylsäure (IV) die Umsetzungsverhältnisse der Reaktanden so einstellt, dass man pro mol OH-Gruppen der Zusammensetzungen (II) 0,05 bis 0,5 mol der Verbindungen (III) und 0,8 bis 1,5 mol (Meth)acrylsäure (IV) einsetzt, und das im ersten Schritt erhaltene Reaktionsgemisch in einem zweiten Schritt mit ein oder mehreren polyfunktionellen Epoxiden (V) umsetzt, mit der Maßgabe, dass die Säurezahl des im zweiten Schritt erhaltenen Reaktionsgemisches 10 mg KOH pro g Substanz oder weniger beträgt.

Ausdrücklich sei angemerkt, dass der Begriff „umsetzt“ im zweiten Schritt impliziert, dass die Oxirangruppen der eingesetzten Verbindungen (V) abreagieren, mithin also am Ende des zweiten Schrittes keine freien Verbindungen (V) mehr vorliegen. Mit anderen Worten: Das Epoxid (V) wird in Schritt 2 in einer Menge eingesetzt, dass es vollständig abreagiert, mit der Folge, dass in dem Endprodukt kein freies Epoxid mehr vorhanden ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die Zusammensetzungen (II) eine OHZ (Hydroxylzahl) im Bereich von 554 bis 572 mg KOH/g – gemessen nach DIN 53240 – auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform stellt man bei der Umsetzung der Zusammensetzungen (II) mit einer Dicarbonsäure (IIIa) und/oder deren Anhydrid (IIIb) und (Meth)acrylsäure (IV) die Umsetzungsverhältnisse der Reaktanden so ein, dass man pro mol OH-Gruppen der Zusammensetzungen (II) 0,2 bis 0,7 mol, vorzugsweise 0,3 bis 0,6 mol der Verbindungen (III) und 0,8 bis 1,5 mol (Meth)acrylsäure (IV) einsetzt. Vorzugsweise setzt man (IV) in einer Menge von 1,08

bis 1,2 mol (Meth)acrylsäure pro mol OH-Gruppen der Zusammensetzungen (II) ein. Dabei ist der Einsatz von Acrylsäure als Verbindung (IV) bevorzugt.

5 Ausdrücklich sei angemerkt, dass im ersten Schritt die Zusammensetzungen (II) mit einer Mischung der Verbindungen (III) und (IV) umgesetzt wird, wobei der Begriff „Verbindungen (III)“ sowohl die Verbindungen (IIIa), als auch die Verbindungen (IIIb), als auch Mischungen der Verbindungen (IIIa) und (IIIb) umfasst.

10 Besonders bevorzugt sind diejenigen Substanzen (I), deren Pendelhärte (nach König) im Bereich von 40 bis 100 sec liegt, bei gleichzeitigem E-Modul im Bereich von 0,5 bis 2,0 GPa und Creep unter 600 nm.

In einer Ausführungsform weisen die Substanzen (I) eine Säurezahl – bestimmt gemäß ISO 3682 – von weniger als 6 mg KOH/g auf.

15 Die Zusammensetzungen (II) können an sich nach allen dem Chemiker einschlägig bekannten Verfahren hergestellt werden. Insbesondere stellt man die Zusammensetzungen (II) dadurch her, dass man Ethylenoxid in Gegenwart einer Base, vorzugsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Natriummethanolat, mit Trimethylolpropan bei erhöhter Temperatur umsetzt. Bei den
20 Zusammensetzungen (II) handelt es sich im wesentlichen um Mischungen von Trimethylolpropan, Oligo-Trimethylolpropanen, ethoxyliertem Trimethylolpropan und ethoxylierten Oligo-Trimethylolpropanen. Vorzugsweise liegt der Anteil von Trimethylolpropan und Oligo-Trimethylolpropanen in den Zusammensetzungen (II) bei weniger als 0,35 mol-% - bezogen auf die gesamte Zusammensetzung (II).

25 Die für die Ethoxylierung als Katalysatoren einzusetzenden Basen können auch sein:
Cäsiumhydroxid, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, N,N'-Dimethylethanolamin, N,N'-Dimethylcyclohexylamin, Dimethylethylamin, Dimethylbutylamin, N,N'-dimethylanilin, 4-Dimethylaminopyridin, N,N'-Dimethylbenzylamin, Pyridin, Imidazol, N-
30 Methylimidazol, 2-Methylimidazol, 4-Methylimidazol, 5-Methylimidazol, 2-Ethyl-4-Methylimidazol, 2,4-Dimethylimidazol, 1-Hydroxypropylimidazol, 2,4,5-Trimethylimidazol, 2-Ethylimidazol, 2-Ethyl-4-Methylimidazol, N-Phenylimidazol, 2-Phenylimidazol, 4-Phenylimidazol, Guanidin, alkylierte Guanidine, 1,1,3,3-Tetramethylguanidin, ferner überbrückte

Substanzen wie beispielsweise 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en, 1,5-Diazobicyclo[4.3.0]-non-5-en, 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en und Phosphazen.

Bei den Verbindungen (III) handelt es sich um Dicarbonsäuren (IIIa) bzw. deren Anhydriden (IIIb). Die Verbindungen (III) weisen ein Molgewicht unterhalb von 300 g/mol, vorzugsweise unterhalb von 200 g/mol und insbesondere unterhalb von 150 g/mol auf. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die Verbindungen (III) ausgewählt aus der Gruppe Adipinsäure, Maleinsäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid.

Bei den Verbindungen (IV) handelt es sich um Acrylsäure und/oder Methacrylsäure. Dabei ist der alleinige Einsatz von Acrylsäure bevorzugt.

Bei den Verbindungen (V) handelt es sich um polyfunktionelle Epoxide. Vorzugsweise setzt man di- und/oder trifunktionelle Epoxide ein. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die Verbindungen (V) ausgewählt aus der Gruppe Bisphenol-A-Diglycidylether und der Polyglycidether von Pentaerythrit.

Die Verbindungen (I) können an sich nach allen dem Chemiker einschlägig bekannten Verfahren hergestellt werden. Insbesondere sei in diesem Zusammenhang auf das Wissen des Fachmannes verwiesen, dass in der oben erwähnten Druckschrift DE-A-102010044206 offenbart ist.

Vorzugsweise stellt man die Verbindungen (I) wie folgt her: Man setzt die Zusammensetzungen (II) in einem ersten Schritt mit einer Mischung der Verbindungen (III) und (IV) um, wobei man bei der Umsetzung die oben ausgeführten Randbedingungen einhält, und das im ersten Schritt erhaltene Reaktionsgemisch in einem zweiten Schritt mit ein oder mehreren polyfunktionellen Epoxiden (V) umsetzt, wobei man die Umsetzung so weit führt, dass die Säurezahl des im zweiten Schritt erhaltenen Reaktionsgemisches 10 mg KOH pro g Substanz oder weniger beträgt. Das Epoxid (V) wird dabei in einer Menge eingesetzt, dass es vollständig abreagiert, mithin in dem Endprodukt kein freies Epoxid mehr vorhanden ist.

Vorzugsweise stellt man die Säurezahl des im zweiten Schritt eingesetzten Reaktionsgemisches auf einen Wert im Bereich von 20 bis 70 mg KOH/g Substanz ein. Dies kann einerseits dadurch geschehen, dass man die Mengenverhältnisse der Reaktanden im ersten Schritt entsprechend

wählt, es kann gewünschtenfalls auch dadurch geschehen, dass man nach Durchführung des ersten Schrittes und vor Durchführung des zweiten Schrittes zusätzlich (Meth)acrylsäure zudosiert.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind Beschichtungsmassen enthaltend ein oder mehrere Trimethylolpropan-Derivate (I). Bevorzugt sind dabei Beschichtungsmassen, bei deren Verbindungen (I) es sich um solche handelt, bei deren Herstellung als Verbindung (IV) Acrylsäure eingesetzt wird.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist die Verwendung der Verbindungen (I) zur Beschichtung der Oberflächen fester Substrate. Dabei ist die Art des Substrats an sich nicht beschränkt. Beispiele für geeignete Substrate sind beispielsweise Textil, Leder, Metall, Kunststoff, Glas, Holz, Papier oder Pappe. Bevorzugte Substrate sind Holz und Papier.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist die Verwendung von Beschichtungsmassen enthaltend ein oder mehrere Trimethylolpropan-Derivate (I) zur Beschichtung der Oberflächen fester Substrate. Dabei ist die Art des Substrats an sich nicht beschränkt. Beispiele für geeignete Substrate sind beispielsweise Textil, Leder, Metall, Kunststoff, Glas, Holz, Papier oder Pappe. Bevorzugte Substrate sind Holz und Papier.

Der Begriff „Beschichtungsmassen“ umfasst jegliche Art von Zusammensetzungen, die auf die Oberfläche eines zu beschichtenden Substrates aufgetragen und anschließend - gegebenenfalls nach vorheriger Trocknung – ausgehärtet wird. Insbesondere schließt der Begriff „Beschichtungsmassen“ alle Lackarten ein.

Dabei ist – wie dem Fachmann bekannt – unter „Lack“ eine Beschichtungsmasse zu verstehen, die flüssig oder auch pulverförmig sein kann, und die in dünner Schicht dünn auf einen Gegenstand, also das zu beschichtende Substrat, aufgetragen wird und dann ausgehärtet wird. Vergleiche hierzu auch den unten stehenden Abschnitt zum Begriff „Beschichten“.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen können neben den Verbindungen (I) zusätzliche strahlungshärtbare Verbindungen sowie weitere weitere lacktypische Additive enthalten, beispielsweise Antioxidantien, Stabilisatoren, Aktivatoren (Beschleuniger), Füllmittel, Pigmente, Farbstoffe, antistatische Agentien, Flammschutzmittel, Verdicker, thixotrope Agentien, oberflä-

chenaktive Agentien, Viskositätsmodifikatoren, Plastifizierer oder Chelatbildner verwendet werden. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen neben den Verbindungen (I) auch weitere strahlungshärtbare Komponenten enthalten, die nicht von der Formel (I) umfasst sind.

5

Als Verdicker kommen neben radikalisch (co)polymerisierten (Co)Polymerisaten, übliche organische und anorganische Verdicker wie Hydroxymethylcellulose oder Bentonit in Betracht.

Als Chelatbildner können z.B. Ethylendiaminessigsäure und deren Salze sowie
10 β -Diketone verwendet werden.

Geeignete Füllstoffe umfassen Silikate, z. B. durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid erhältliche Silikate wie Aerosil® der Fa. Degussa, Kieselerde, Talkum, Aluminiumsilikate, Magnesiumsilikate, Calciumcarbonate etc.

15

Geeignete Stabilisatoren umfassen typische UV-Absorber wie Oxanilide, Triazine und Benzotriazol (letztere erhältlich als Tinuvin® -Marken der Ciba-Spezialitätenchemie) und Benzophenone. Diese können allein oder zusammen mit geeigneten Radikalfängern, beispielsweise sterisch gehinderten Aminen wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, 2,6-Di-tert.-butylpiperidin oder deren Derivaten, z. B. Bis-(2,2,6,6-tetra-methyl-4-piperi-dyl)sebacinat, eingesetzt werden. Stabilisatoren
20 werden üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die in der Zubereitung enthaltenen festen Komponenten, eingesetzt.

Pigmente können ebenfalls in den Beschichtungsmassen enthalten sein. Pigmente sind gemäß
25 CD Römpp Chemie Lexikon – Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995 unter Verweis auf DIN 55943 partikelförmige "im Anwendungsmedium praktisch unlösliche, anorganische oder organische, bunte oder unbunte Farbmittel". Praktisch unlöslich bedeutet dabei eine Löslichkeit bei 25 °C unter 1 g / 1000 g Anwendungsmedium, bevorzugt unter 0,5, besonders bevorzugt unter 0,25, ganz besonders bevorzugt unter 0,1 und insbesondere unter 0,05 g
30 / 1000 g Anwendungsmedium.

Wird ein Pigment eingesetzt, so ist darauf zu achten, dass entweder die Härtung mit Elektronenstrahlen durchgeführt wird oder dass ein Photoinitiator verwendet wird, der trotz der Pigmentie-

5 rung durch die eingestrahlte Strahlung aktiviert werden kann, beispielsweise indem der Photoinitiator eine signifikante Absorbanz in einem Wellenlängenbereich aufweist, in dem das Pigment für die eingestrahlte Strahlung ausreichend durchlässig ist. Es stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar, kein Pigment zu verwenden und die Beschichtungsmasse in Klarlacken einzusetzen.

Beispiele für Pigmente umfassen beliebige Systeme von Absorptions- und/oder Effektpigmenten, bevorzugt Absorptionspigmente. Anzahl und Auswahl der Pigmentkomponenten sind dabei keinerlei Beschränkungen unterworfen. Sie können den jeweiligen Erfordernissen, beispielsweise dem gewünschten Farbeindruck, beliebig angepaßt werden.

Unter Effektpigmenten sind alle Pigmente zu verstehen, die einen plättchenförmigen Aufbau zeigen und einer Oberflächenbeschichtung spezielle dekorative Farbeffekte verleihen. Bei den Effektpigmenten handelt es sich beispielsweise um alle in der Fahrzeug- und Industrielackierung üblicherweise einsetzbaren effektgebenden Pigmente. Beispiele für derartige Effektpigmente sind reine Metallpigmente; wie z.B. Aluminium-, Eisen- oder Kupferpigmente; Interferenzpigmente, wie z.B. titandioxidbeschichteter Glimmer, eisenoxidbeschichteter Glimmer, mischoxidbeschichteter Glimmer (z.B. mit Titandioxid und Fe_2O_3 oder Titandioxid und Cr_2O_3), metalloxidbeschichtetes Aluminium, oder Flüssigkristallpigmente.

Bei den farbgebenden Absorptionspigmenten handelt es sich beispielsweise um übliche in der Lackindustrie einsetzbare organische oder anorganische Absorptionspigmente. Beispiele für organische Absorptionspigmente sind Azopigmente, Phthalocyanin-, Chinacridon- und Pyrrolopyrrolpigmente. Beispiele für anorganische Absorptionspigmente sind Eisenoxidpigmente, Titandioxid und Ruß.

Sofern die Aushärtung der Beschichtungsmassen nicht mit Elektronenstrahlen, sondern mittels UV-Strahlung erfolgt, ist vorzugsweise wenigstens ein Photoinitiator enthalten, der die Polymerisation ethylenisch ungesättigter Doppelbindungen (C=C-Doppelbindungen) initiieren kann.

Ganz allgemein können alle dem Fachmann einschlägig bekannten Photoinitiatoren eingesetzt werden, wie sie beispielsweise in einschlägigen Fachpublikationen und Monographien beschrieben sind.

In Betracht kommen zum Beispiel:

- Mono- und/oder Bisacylphosphinoxide, etwa 2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphinoxid (Irgacure® TPO der BASF SE), Ethyl-2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinat (TPO-L der BASF SE), Bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid (Irgacure® 819 der BASF SE),
- Benzophenone, Hydroxyacetophenone, Phenylglyoxylsäure und ihre Derivate oder Gemische dieser Photoinitiatoren. Als Beispiele seien genannt: Benzophenon, Acetophenon, Acetonaphthochinon, Methylethylketon, Valerophenon, Hexanophenon, α -Phenylbutyrophenon, p-Morpholinopropiophenon, Dibenzosuberone, 4-Morpholinobenzophenon, 4-Morpholinodeoxybenzoin, p-Diacetylbenzol, 4-Aminobenzophenon, 4'-Methoxyacetophenon, β -Methylanthrachinon, tert-Butylanthrachinon, Anthrachinoncarbonsäureester, Benzaldehyd, α -Tetralon, 9-Acetylphenanthren, 2-Acetylphenanthren, 10-Thioxanthenon, 3-Acetylphenanthren, 3-Acetyllindol, 9-Fluorenon, 1-Indanon, 1,3,4-Triacetylbenzol, Thioxanthen-9-on, Xanthen-9-on, 2,4-Dimethylthioxanthon, 2,4-Diethylthioxanthon (DETX), 2,4-Diisopropylthioxanthon, 2,4-Dichlorthioxanthon, Benzoin, Benzoin-iso-butylether, Chloroxanthenon, Benzoin-tetrahydropyranylether, Benzoin-methylether, Benzoin-ethylether, Benzoin-butylether, Benzoin-iso-propylether, 7-H-Benzoin-methylether, Benz[de]anthracen-7-on, 1-Naphthaldehyd, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon, 4-Phenylbenzophenon, 4-Chlorbenzophenon, Michlers Keton, 1-Acetonaphthon, 2-Acetonaphthon, 1-Benzoylcyclohexan-1-ol, 2-Hydroxy-2,2-dimethylacetophenon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, 2,2-Diethoxy-2-phenylacetophenon, 1,1-Dichloracetophenon, 1-Hydroxyacetophenon, Acetophenondimethylketal, o-Methoxybenzophenon, Triphenylphosphin, Tri-o-Tolylphosphin, Benz[a]anthracen-7,12-dion, 2,2-Diethoxyacetophenon, Benzilketale, wie Benzildimethylketal, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on, Anthrachinone wie 2-Methylanthrachinon, 2-Ethylanthrachinon, 2-tert-Butylanthrachinon, 1-Chloranthrachinon, 2-Amylanthrachinon und 2,3-Butandion.

Geeignet sind auch nicht- oder wenig vergilbende Photoinitiatoren vom Phenylglyoxalsäureester-Typ.

- Es können auch Gemische verschiedener Photoinitiatoren eingesetzt werden. Typische Gemische umfassen beispielsweise 2-Hydroxy-2-Methyl-1-phenyl-propan-2-on und 1-Hydroxy-cyclohexylphenylketon, Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphinoxid und 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on, Benzophenon und 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketon, Bis(2,6-

dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphinoxid und 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketon, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid und 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on, 2,4,6-Trimethylbenzophenon und 4-Methylbenzophenon oder 2,4,6-Trimethylbenzophenon und 4-Methylbenzophenon und 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid.

5

Bevorzugte Photoinitiatoren sind:

- 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid,
- Ethyl-2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinat,
- Bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid,
- 10 • Benzophenon,
- 1-Benzoylcyclohexan-1-ol,
- 2-Hydroxy-2,2-dimethylacetophenon,
- 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon und
- ITX derivate 1-Isopropyl-thioxanthon, 2-Isopropyl-thioxanthon, 3-Isopropyl-thioxanthon, 4-
- 15 Isopropyl-thioxanthon, 1-Chloro-4-poxy-9H-thioxanton-9-on, und
- 2,4-Diethylthioxanthon (DETX).

Die Beschichtungsmassen enthalten die Photoinitiatoren vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 8 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der in den Beschichtungsmassen vorhandenen härtbaren Komponenten.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zum Beschichten der Oberflächen fester Substrate, wobei man ein oder mehrere Verbindungen (I) oder Beschichtungsmassen, die ein oder mehrere Verbindungen (I) enthalten, auf die Oberfläche eines festen Substrates aufbringt und anschließend eine Strahlenhärtung durchführt, insbesondere mittels UV-Licht. Bevorzugt ist dabei, dass es sich bei der Strahlenhärtung um eine Härtung mit UV-Licht der Wellenlänge im Bereich von 200 bis 500 nm handelt.

Unter „Beschichten“, auch „coating“ genannt, sind dabei Verfahren zu verstehen, die dem Aufbringen einer festhaftenden Schicht auf die Oberfläche eines Werkstückes – dem Substrat – dienen. Die aufgetragene Schicht wird als Beschichtung bezeichnet. Die üblichen Beschichtungsverfahren unterscheiden sich durch die Art der Aufbringung der Beschichtungsmassen in chemische, mechanische, thermische und thermomechanische Verfahren. Im Rahmen der vorliegenden Er-

findung ist die UV-Härtung bevorzugt, die eine chemische Vernetzung der in den Beschichtungsmassen enthaltenen Verbindungen (I) induziert.

Die Beschichtung der Oberflächen fester Substrate mit den erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungen (I) erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, wobei man die gewünschte Verbindung (I) bzw. eine Beschichtungsmasse, die ein oder mehrere Verbindungen (I) enthält in der gewünschten Stärke auf das Substrat aufbringt und zumindest teilweise strahlungshärtet. Dabei ist eine vollständige Strahlenhärtung bevorzugt. Dieser Vorgang kann gewünschtenfalls ein- oder mehrfach wiederholt werden. Das Aufbringen auf das Substrat kann in bekannter Weise, z. B. durch Spritzen, Spachteln, Rakeln, Bürsten, Rollen, Walzen, Gießen, Laminieren, Hinterspritzen oder Co-Extrudieren, bevorzugt durch Spritzen und Walzen erfolgen. Als Spritzverfahren können z.B. Luftdruck-, Airless- oder Elektrostatik-Spritzverfahren Anwendung finden.

Wie dem Fachmann bekannt ist unter Strahlenhärtung die radikalische Polymerisation von polymerisierbaren Verbindungen zu verstehen, die induziert wird durch elektromagnetische und/oder korpuskulare Strahlung. Der Einsatz von UV-Licht oder Elektronenstrahlung (Elektronenstrahlung; 150 bis 300 keV) ist bevorzugt. Insbesondere ist UV-Licht im Wellenlängenbereich von 200 bis 500 nm und insbesondere von 250 bis 400 nm bevorzugt.

Die Beschichtungsstärke wird vorzugsweise so eingestellt, dass die Beschichtungsstärke des ungehärteten Acrylat in einem Bereich von etwa 3-1000g/m² und vorzugsweise 10-200g/m² liegt. Wie dem Fachmann bekannt, versteht man unter Trockenschichtdicke die Schichtdicke einer getrockneten bzw. ausgehärteten Beschichtung. Der Begriff des Trocknens schließt dabei ein, dass in einer Beschichtungsmasse vorhandene Lösungsmittel, z.B. Wasser oder organische Lösungsmittel, verdunstet sind. Der Begriff des Aushärtens schließt dabei ein, dass eine Vernetzung der Beschichtungsmasse erfolgt. Es sei eigens betont, dass der Begriff der Trockenschichtdicke hier rein phänomenologisch zu verstehen ist als diejenige Schichtdicke, die eine getrocknete und/oder ausgehärteten Beschichtung aufweist.

Die Strahlenhärtung kann gewünschtenfalls bei höheren Temperaturen erfolgen. Bevorzugt ist dabei eine Temperatur oberhalb der T_g-Wertes des strahlungshärtbaren Bindemittels (T_g-Wert = Glasübergangstemperatur).

Die Strahlenhärtung kann unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre oder unter Inertgas erfolgen, wobei letzteres bevorzugt ist.

5 Neben einer Strahlenhärtung können noch weitere Härtungsmechanismen involviert sein, beispielsweise thermische-, Feuchtigkeits-, chemische und/oder oxidative Härtung.

Gegebenenfalls kann, wenn mehrere Schichten des Beschichtungsmittels übereinander aufgetragen werden, nach jedem Beschichtungsvorgang eine Trocknung und/oder Strahlenhärtung erfolgen.

10 Als Strahlungsquellen für die Strahlenhärtung geeignet sind z.B. Quecksilber-Niederdruckstrahler, -Mitteldruckstrahler mit Hochdruckstrahler sowie Leuchtstoffröhren, Impulsstrahler, LED-Lampen, Metallhalogenidstrahler, Laser, gepulste Lampen (Blitzlicht), Halogenlampen Elektronenblitzeinrichtungen, wodurch eine Strahlenhärtung ohne Photoinitiator möglich ist,
15 oder Excimerstrahler.

Es können auch mehrere Strahlungsquellen für die Strahlenhärtung eingesetzt werden, z.B. zwei bis vier. Diese können gewünschtenfalls auch in jeweils unterschiedlichen Wellenlängenbereichen strahlen.

20 Die Bestrahlung kann gegebenenfalls auch unter Ausschluss von Sauerstoff, z. B. unter Inertgas-Atmosphäre, durchgeführt werden. Als Inertgase eignen sich vorzugsweise Stickstoff, Edelgase, Kohlendioxid, oder Verbrennungsgase.

25 Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist die Verwendung der Verbindungen (I) zur Herstellung von Michael-Addukten, die dadurch erhältlich sind, dass man die Verbindungen (I) mit Aminen umsetzt. Unter Michael-Addition wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden, dass sich die Funktion NH eines Amins an eine C=C-Doppelbindung addiert. Dementsprechend muss ein zur Michael-Addition geeignetes Amin mindestens eine NH-Funktion aufweisen. Bevorzugt sind
30 Amine, die mindestens eine primäre Aminogruppe, also eine Gruppe NH₂ aufweisen. Als Amine besonders geeignet sind: Verbindungen mit primären oder sekundären Aminen mit einem Molekulargewicht unter 1000g/mol. Hierzu zählen beispielsweise primäre Monoamine wie C₁₋₂₀-Alkylamine, insbesondere n-Butylamin, n-Hexylamin, 2-Ethylhexylamin, Octadecylamin und

cycloaliphaatische Amine Cyclopentylamin oder Cyclohexylamin oder ethergruppenhaltige primäre Amine wie Methoxypropylamin.

Als sekundäre Amine zu nennen sind beispielsweise Di-C_{1-C20}-Alkylamine, insbesondere Diethylamin, Di-n-Butylamin, Di-n-Hexylamin, und Di-iso-Propylamin.

- 5 Als Verbindung mit primären oder sekundären Aminogruppen mit mindestens einer Hydroxygruppe genannt seine Alkanolamine, z.B. Mono- oder Diethanolamin, Dimethylethanolamin, Aminoethoxyethanol, 2-Aminopropan-1-ol und Di-iso-Propanolamin.

Beispiele

Mess- und Prüfmethoden

5 **Viskosität:** Die Viskosität der Substanzen als solche wurden gemessen mit einem Brookfield-Viskosimeter bei 25 °C, Geschwindigkeitsgefälle von 1000 s⁻¹, gemäß DIN EN ISO 3219/A.3.

Säurezahl: Gemessen nach DIN EN ISO 2114

OH-Zahl: Die Messung der OH-Zahl erfolgte gemäß DIN 53240

10 **Pendeldämpfung (PD):** Die Pendeldämpfung (oft auch als Pendelhärte bezeichnet) von Beschichtungen, die resultierten, wenn die zu prüfenden Substanzen auf die Oberflächen fester Substrate aufgebracht und mittels UV-Strahlung gehärtet worden waren, die sogenannten Pendelhärte nach König, wurden gemessen nach DIN 53157. Bei dieser Methode wird die Pendeldämpfung in Sekunden angegeben.

15 **Hazenfarbzahl:** Die Messung der Hazenfarbzahl erfolgte mit dem Gerät Lange Lico 400 gemäß DIN EN ISO 6271.

20 **Chemikalien- bzw. Lebensmittelbeständigkeit:** Der Chemikaliertest mit Schwarztee sowie mit Bananenstückchen einer reifen Banane (Scheibendicke 0,5cm) wurde in Anlehnung an DIN 68861-1 durchgeführt, die Einwirkdauer betrug dabei 48 Stunden. Die Auswertung erfolgte gemäß DIN EN12720:1997-10: Skala von 5 bis 1, wobei 5 die beste Note (keine Änderung) darstellt.

25 **Bleistifttest:** Auf Bonder®Blech wurde zwei Mal mit einem Bleistift der Stärke HB2 über eine 1cm² große Fläche mit einem schreibähnlichen Druck gemalt. Unter dem Begriff „zwei Mal“ ist zu verstehen: es wurde eine doppelte Schicht an Bleistiftmiene aufgetragen. Die oben genannte Fläche lag zur Hälfte auf dem Lack und zur anderen Hälfte auf dem Bonder®Blech. Anschließend wurde zwei Mal mit einem trockenen Küchenpapier ohne weitere Zusätze wie Wasser, Lösemittel oder Reinigungsagentien abgewischt. Hierbei wurde mit leichtem Druck das Küchenpapier über die bemalte Fläche in der Richtung von lackierte Fläche zu unlackierte Fläche (nur Bonder®Blech) gewischt. Die Auswertung erfolgte gemäß DIN EN12720:1997-10: Skala von 5 bis 1, wobei 5 die beste Note (keine Änderung) darstellt.

30

Beispiele

Beispiel B1:

723,7 g Trimethylolpropan und 0,51 g NaOH (50% in Wasser) wurden vorgelegt und unter vol-
 5 lem Vakuum für 60 min bei 120 °C entwässert. Anschließend wurde mit Stickstoff inertisiert.
 Der Kessel wurde auf 170-175 °C erhitzt und das Ethylenoxid in 3,0 Stunden zudosiert. Nach
 einer Abreaktionszeit von 0,7 Stunden wurde für 30 Minuten unter vollem Vakuum bei 60-100
 °C evakuiert und anschließend auf 60 °C abgekühlt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Neutralisa-
 tion mit 0,43g Essigsäure auf pH 5,2. Das erhaltene Produkt war eine helle Flüssigkeit. Es wur-
 10 den 1592 g Produkt erhalten. Das Produkt wurde wie folgt charakterisiert:

OH-Zahl: 556,2 mg KOH/g Substanz

Hazenfarbzahl = 35

15 **Vergleichsbeispiele V1 bis V3**

Analog zu Beispiel 1 wurden die Vergleichsbeispiele V1 bis V3 hergestellt, die jeweils andere
 EO-Grade aufweisen.

Eine Übersicht der hergestellten Ethoxylate auf Basis von Trimethylolpropan (TMP) gibt die
 nachfolgende Tabelle 1.

20

Tabelle 1

Mittlerer EO-Gehalt	3,2	3,4	3,8	4,2
Beispiel	V1	V2	B1	V3
OH-Zahl mg KOH/g	612	587	557	530
Rest-TMP-Gehalt [wt%], gemessen mit GC/MS, nach Funktionalisie- rung mit N-Methyl-N-tri-methylsilyltrifluoracetamid (MSTFA)	0,5	0,3	0,2	0,08

Beispiel B2:

25 Schritt1: 671,05g der gemäß Beispiel 1 hergestellten Zusammensetzung, 161,83g Adipinsäure,
 400g Methylcyclohexan, 362,32g Acrylsäure, 1,2g Kerobit TBK, 3,6g Methylhydrochinon,
 0,036g Phenothiazin und 1,2g H₃PO₂ wurden in die Vorlage eingefüllt. Dann wurden 6g Schwe-
 felsäure (Katalysator) und 4,8 g Wasser zugegeben. Die Temperatur wurde auf 96 bis 107°C an-

gehoben und in diesem Bereich gehalten. Der Reaktionsfortschritt wurde anhand der Menge des gebildeten Reaktionswassers bestimmt. Nach circa 11 Stunden war die Reaktion beendet und das Lösemittel wurde bei vermindertem Druck entfernt. Nach beendeter Destillation betrug die Säurezahl des Reaktionsgemisches 43 mgKOH/g. Schritt 2: Zu dem in Schritt 1 erhaltenen Reaktionsgemisch wurden 152,28g Bisphenol-A-Diglycidether (Handelsprodukt Epikote 828) und 31,53g Tetrabutylammoniumbromid zugegeben und die Mischung für 7 Stunden auf 108°C erwärmt.

Vergleichsbeispiel V4

Analog zu Beispiel 2 wurden das Vergleichsbeispiel V4 hergestellt, wobei die Substanz gemäß dem Vergleichsbeispiel V1 im ersten Schritt mit Adipinsäure und Acrylsäure verestert und im zweiten Schritt die Umsetzung Bisphenol-A-Diglycidether erfolgte. Die Substanz gemäß dem Vergleichsbeispiel V4 sowie die Substanz gemäß Beispiel 2 wurden charakterisiert und die entsprechenden Werte können Tabelle 2 entnommen werden:

Tabelle 2

Beispiel	Viskosität (Pa*s bei 23°C)	Hazenfarbzahl	Säurezahl
V4	3,04	138	2,9
B2	0,94	901	5,6

Anwendungsbeispiele

Zu dem Produkt gemäß Beispiel B2 – und analog zu dem Produkt gemäß dem Vergleichsbeispiel V4 – wurden 5 Gew % – bezogen auf das jeweilige Produkt – des Photoinitiators Irgacure 500® gegeben. Die so hergestellte Beschichtungsmasse wurde mit einem Kastenrakel auf Bonder®Blech und Glas aufgebracht, wobei die Spaltbreite des Rakels 120 µm betrug (damit ist impliziert, dass die Nassfilmdicke der aufgetragenen Beschichtung 120 µm betrug). Die Aushärtung erfolgte unter Stickstoffatmosphäre mit einem Energieeintrag von 1900 mJ/cm². Anschließend erfolgte die Bestimmung der Pendeldämpfung (PD). Ferner wurde ein Chemikaliertest mit Schwarztee sowie mit Bananenstückchen einer reifen Banane durchgeführt, ferner der Bleistifttest. Die Ergebnisse der Tests können Tabelle 3 entnommen werden.

Tabelle 3

EO- Grad	Produkt gemäß Beispiel	Pendelhärte nach König [sec]	Chemika- lientest Banane	Chemika- lientest Schwarztee	Chemika- lientest Bleistift
3,2	V4	41	5	4	3
3,8	B2	42	5	5	5

Patentansprüche

- 5 1. Trimethylolpropan-Derivate (I), dadurch erhältlich, dass man in einem ersten Schritt Zusammensetzungen (II) mit einer Dicarbonsäure (IIIa) und/oder deren Anhydrid (IIIb) und (Meth)acrylsäure (IV) umsetzt, wobei die Verbindungen (IIIa) und (IIIb) ein Molgewicht unterhalb von 300 g/mol aufweisen, mit der Maßgabe, dass es sich bei den Zusammensetzungen (II) um Zusammensetzungen handelt, die dadurch erhältlich sind, dass man Ethylenoxid
10 an Trimethylolpropan anlagert, wobei die Zusammensetzungen (II) eine OHZ (Hydroxylzahl) im Bereich von 538 bis 572 mg KOH/g – gemessen nach DIN 53240 – aufweisen, wobei man bei der Umsetzung der Zusammensetzungen (II) mit den Verbindungen (III) und (Meth)acrylsäure (IV) die Umsetzungsverhältnisse der Reaktanden so einstellt, dass man pro mol OH-Gruppen der Zusammensetzungen (II) 0,05 bis 0,5 mol der Verbindungen (III) und
15 0,8 bis 1,5 mol (Meth)acrylsäure (IV) einsetzt, und das im ersten Schritt erhaltene Reaktionsgemisch in einem zweiten Schritt mit ein oder mehreren polyfunktionellen Epoxiden (V) umsetzt, mit der Maßgabe, dass die Säurezahl des im zweiten Schritt erhaltenen Reaktionsgemisches 10 mg KOH pro g Substanz oder weniger beträgt.
2. Trimethylolpropan-Derivate (I) nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzungen (II) eine
20 OHZ (Hydroxylzahl) im Bereich von 554 bis 572 mg KOH/g – gemessen nach DIN 53240 – aufweisen.
3. Trimethylolpropan-Derivate (I) nach Anspruch 1 oder 2, wobei man die im zweiten Schritt einzusetzenden polyfunktionellen Epoxide (V) auswählt aus der Gruppe Bisphenol-A-Diglycidylether und der Polyglycidether von Pentaerythrit.
- 25 4. Beschichtungsmassen enthaltend ein oder mehrere Trimethylolpropan-Derivate (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3.
5. Verwendung der Verbindungen (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Beschichtung der Oberflächen fester Substrate.
6. Verwendung von Beschichtungsmassen enthaltend ein oder mehrere Trimethylolpropan-Derivate (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Beschichtung der Oberflächen fester
30 Substrate.

7. Verfahren zum Beschichten der Oberflächen fester Substrate, wobei man ein oder mehrere Verbindungen (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 auf die Oberfläche eines festen Substrates aufbringt und anschließend eine Strahlenthärtung durchführt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei es sich bei der Strahlenthärtung um eine Härtung mit UV-
5 Licht der Wellenlänge im Bereich von 200 bis 500 nm handelt.
9. Verwendung der Verbindungen (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von Michael-Addukten, die dadurch erhältlich sind, dass man die Verbindungen (I) mit Aminen umsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/057602

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C07C69/54 C09D133/08
 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)
 C07C 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 practicable, search terms used)
 EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 279 303 A2 (BASF AG [DE]) 24 August 1988 (1988-08-24) Seite 2, Zeile 8-10; claims 1-6; example 3 -----	1-9
Y	EP 0 976 716 A1 (BAYER AG [DE]) 2 February 2000 (2000-02-02) Recherchenbericht; claims 1-4; example 1 -----	1-9
Y	EP 0 680 985 A1 (BASF AG [DE]) 8 November 1995 (1995-11-08) Seite 2, Zeilen 7-9 -----	9

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 application or patent 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
 24 May 2017

Date of mailing of the international search report
 02/06/2017

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
 Kleidernigg, Oliver

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/057602

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0279303	A2	24-08-1988	DE 3704098 A1	25-08-1988
			EP 0279303 A2	24-08-1988
			ES 2032880 T3	01-03-1993
			JP 2635347 B2	30-07-1997
			JP S63196613 A	15-08-1988
			US 5096938 A	17-03-1992

EP 0976716	A1	02-02-2000	DE 19834360 A1	03-02-2000
			EP 0976716 A1	02-02-2000
			ES 2192816 T3	16-10-2003
			US 6150458 A	21-11-2000

EP 0680985	A1	08-11-1995	CA 2148531 A1	05-11-1995
			DE 4415624 A1	09-11-1995
			EP 0680985 A1	08-11-1995
			JP H0848736 A	20-02-1996
			US 5516860 A	14-05-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2017/057602

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07C69/54 C09D133/08
 ADD.
 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07C 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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 279 303 A2 (BASF AG [DE]) 24. August 1988 (1988-08-24) Seite 2, Zeile 8-10; Ansprüche 1-6; Beispiel 3 -----	1-9
Y	EP 0 976 716 A1 (BAYER AG [DE]) 2. Februar 2000 (2000-02-02) Recherchenbericht; Ansprüche 1-4; Beispiel 1 -----	1-9
Y	EP 0 680 985 A1 (BASF AG [DE]) 8. November 1995 (1995-11-08) Seite 2, Zeilen 7-9 -----	9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

<p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>	<p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>
---	---

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
24. Mai 2017	02/06/2017

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 Kleidernigg, Oliver
--	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/057602

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0279303	A2	24-08-1988	DE 3704098 A1 25-08-1988
			EP 0279303 A2 24-08-1988
			ES 2032880 T3 01-03-1993
			JP 2635347 B2 30-07-1997
			JP S63196613 A 15-08-1988
			US 5096938 A 17-03-1992

EP 0976716	A1	02-02-2000	DE 19834360 A1 03-02-2000
			EP 0976716 A1 02-02-2000
			ES 2192816 T3 16-10-2003
			US 6150458 A 21-11-2000

EP 0680985	A1	08-11-1995	CA 2148531 A1 05-11-1995
			DE 4415624 A1 09-11-1995
			EP 0680985 A1 08-11-1995
			JP H0848736 A 20-02-1996
			US 5516860 A 14-05-1996
