

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 767 075 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
09.04.1997 Patentblatt 1997/15

(51) Int. Cl.⁶: **B41M 7/00**

(21) Anmeldenummer: **96115229.5**

(22) Anmeldetag: **23.09.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE GB IT NL

(30) Priorität: **30.09.1995 DE 19536679**

(71) Anmelder: **Vianova Resins GmbH**
55252 Mainz-Kastel (DE)

(72) Erfinder:
• **Wallach, Thomas, Dr.**
65597 Hünfelden (DE)
• **Walz, Gerd, Dr.**
65207 Wiesbaden (DE)

(54) **Beschichtung in Druckerzeugnissen, bestehend aus mehreren Lagen, und Verfahren zu ihrer Herstellung**

(57) Beschichtung in Druckerzeugnissen, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung mindestens zwei Schichten mit voneinander verschiedener Zusammensetzung aufweist, wobei die Erweichungstemperatur der Deckschicht und gegebenenfalls der weiteren Deckschichten mindestens 60 °C beträgt und mindestens um 10 °C höher ist als die der Basisschicht.

EP 0 767 075 A1

Beschreibung

Aus der DE-A 42 05 713 sind Druckfarben, insbesondere Tiefdruckfarben bekannt, deren Bindemittel aus einem polymeren, amorphen Anteil und einem niedermolekularen, kristallinen Anteil besteht, der beim Erwärmen schmilzt und den polymeren Anteil löst. Beim Abkühlen kristallisiert der niedermolekulare Anteil wieder, und die Farbe wird fest. Ein Vorteil dieser Schmelzdruckfarben liegt darin, daß sie keine flüchtigen Lösungsmittel enthalten und deshalb keine Anlagen zur Rückgewinnung oder Verbrennung der Lösungsmittel nötig sind. Ein weiterer Vorteil ergibt sich daraus, daß z.B. die Elektroinstallation an den Druckmaschinen und in den Druckereien nicht explosionsgeschützt ausgeführt werden muß, was bei der Verwendung von den zumeist brennbaren organischen Lösungsmitteln erforderlich ist.

Nachteilig kann es sich aber auswirken, daß die niedermolekularen, kristallinen Anteile beim Abkühlen der Schmelze mindestens zum Teil in dem polymeren, amorphen Anteil gelöst bleiben und dessen Erweichungstemperatur erheblich herabsetzen. Werden solche Druckerzeugnisse wie z.B. Zeitschriften erhöhten Temperaturen ausgesetzt, etwa in der prallen Sonne, im Inneren von Fahrzeugen oder auf einem Heizkörper, so kleben sie durch das sogenannte Blocken der Druckfarbe unlösbar zusammen. Dieses Blocken wird durch Interdiffusion der Harzmoleküle an der Grenzfläche verursacht. Diese Diffusion kann nicht dadurch verhindert oder vermindert werden, daß die Erweichungstemperatur der Druckfarbe durch entsprechende Auswahl der Komponenten höher eingestellt wird, weil dadurch zwangsläufig auch die Temperatur erhöht wird, bei der die Viskosität der Druckfarbe für die Verarbeitung ausreichend niedrig ist.

Aus der DE-A 25 34 845 sind Schmelzdruckfarben bekannt, deren Bindemittel thermoplastische Kunstharze mit Erweichungstemperaturen von 90 bis 140 °C sind, insbesondere Polyamidharze auf Basis von dimerisierten Fettsäuren, gegebenenfalls in Abmischung mit anderen Harzen wie z. B. Kolophoniumharzen.

Diese Druckfarben erweichen auch auf dem Druckerzeugnis und können beim Überschreiten der entsprechenden Temperatur ebenfalls zu Blocken führen.

Es bestand daher die Aufgabe, die Druckschicht so zu modifizieren, daß das Blocken der Druckfarben sicher verhindert wird, ohne daß die Verarbeitung erschwert wird.

Es wurde nun gefunden, daß das beschriebene Problem überraschend einfach dadurch gelöst werden kann, daß man das mit einer Schmelzdruckfarbe bedruckte Druckerzeugnis mit einem Überdrucklack beschichtet, der von dem in der Schmelzdruckfarbe enthaltenen kristallinen Anteil weder gelöst noch weichgemacht wird.

Grundsätzlich eignen sich dafür alle Überdrucklacke, die die genannte Bedingung erfüllen, beispielsweise Öldrucklacke und Nitrocelluloselacke. Bevorzugt verwendet man aber nichtionische, anionische oder kationische wäßrige Überdrucklacke, die wie die Schmelzdruckfarben keine organischen Lösungsmittel enthalten.

Anionische Überdrucklacke sind wäßrige Lösungen von Polymerisaten, die durch Copolymerisation von Vinylmonomeren und einem Massenanteil von 0,5 bis 20 % einer oder mehrerer α,β -olefinisch ungesättigten Carbonsäure(n) erhalten werden. Durch Neutralisation mit einer Base, vorzugsweise mit Ammoniak oder Aminen, werden diese Polymerisate wasserlöslich.

Kationische Überdrucklacke enthalten als filmbildende Bestandteile basische Kunstharze, die durch Neutralisation mit einer Säure, insbesondere nichtoxidierenden Mineralsäuren wie Phosphorsäure oder organischen Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure oder Milchsäure, wasserlöslich werden. Bevorzugte basische Kunstharze sind Aminopolyätherpolyole, die durch Umsetzung von Epoxidharzen mit primären und/oder sekundären Aminen erhalten werden.

Gegenstand der Erfindung sind daher Beschichtungen in Druckerzeugnissen, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung mindestens zwei Schichten mit voneinander verschiedener Zusammensetzung aufweist, wobei die Erweichungstemperatur der Deckschicht und gegebenenfalls der weiteren Deckschichten mindestens 60 °C, vorzugsweise mindestens 80 °C beträgt und mindestens um 10 K (10 °C), vorzugsweise mindestens um 20 K (20 °C) höher ist als die der Basisschicht.

Üblicherweise genügt eine Deckschicht, um das Blocken der bei niedriger Temperatur erweichenden Druckfarben sicher zu verhindern. Es ist jedoch auch im Rahmen der Erfindung vorgesehen, mehrere Deckschichten aufzubringen. Dies ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn die Deckschicht zwar eine ausreichend hohe Erweichungstemperatur aufweist, um ein Blocken der Druckfarbe zu verhindern, jedoch durch eine oder mehrere Bestandteile der Druckfarbe plastifiziert wird, wodurch ihre Erweichungstemperatur auf eine ungenügende Höhe abgesenkt wird. In diesem Fall wird auf die Basisschicht ein erster Decklack gedruckt, dessen Erweichungstemperatur allein noch nicht in jedem Fall ausreichend sein muß, um ein Blocken zu verhindern. Die Zusammensetzung des ersten Decklackes wird hier so gewählt, daß die gegenseitige Löslichkeit des ersten Decklackes und der Komponenten der Basisschicht so gering ist, daß der erste Decklack nicht oder nur unwesentlich weichgemacht wird. Weiter dient er auch als Sperrschicht, indem die Diffusion der weichmachenden Komponenten durch diese erste Decklackschicht verhindert oder zumindest soweit vermindert wird, daß die Absenkung der Erweichungstemperatur der darauffolgenden Decklackschicht durch eindiffundierende Komponenten der Basisschicht unter 20 K (20 °C), bevorzugt unter 10 K (10 °C) liegt und damit die Wirkung der oberen Decklackschicht nicht beeinträchtigt wird. Bevorzugt soll durch den Kontakt mit der Basisschicht keine Absenkung der Erweichungstemperatur der Deckschicht unter 70 °C erfolgen.

Dabei weist die Deckschicht nur eine geringe Lichtabsorption auf, vorzugsweise ist die durchschnittliche Lichtabsorption im sichtbaren Bereich unter 10 %.

Üblicherweise enthält lediglich die Basisschicht farbgebende Pigmente oder Farbstoffe, die Decklacksschichten sollen eine möglichst hohe Transparenz aufweisen. Bevorzugt ist die mittlere Lichtabsorption im sichtbaren Bereich in der Decklacksschicht maximal 10 %, besonders bevorzugt maximal 5 %. Es ist jedoch auch möglich, bei einem Aufbau mit beispielsweise drei Schichten der unteren Decklacksschicht beispielsweise Farbstoffe oder sogenannte Effektpigmente, wie Perlglanzpigmente oder transluzente Farbpigmente zuzusetzen, die das Aussehen des Druckbildes der Basisschicht modifizieren können.

Der erfindungsgemäße Mehrschichtaufbau der Beschichtung in Druckerzeugnissen wird vor allem bei der Verwendung von Schmelzdruckfarben gewählt, in denen das Bindemittel durch Erwärmen in eine fluide Form mit einer dem Druckverfahren angemessenen Viskosität gebracht wird. Bei Verwendung solcher Druckfarben können sich Probleme ergeben, wenn die Druckerzeugnisse zumindest vorübergehend nach ihrer Fertigstellung höheren Temperaturen ausgesetzt werden. Durch die Decklacksschicht wird nicht nur das als Blocken bezeichnet Kleben von mit der bedruckten Seite aufeinanderliegenden Druckerzeugnissen verhindert, sondern auch das flächige Verlaufen. Dazu ist es erforderlich, daß die Deckschicht zu den darunterliegenden Basisschichtzonen eine ausreichend hohe Haftung haben. Dieser Gesichtspunkt geht bei der Wahl der passenden Decklack-Bindemittel für ein vorgegebenes Basisschicht-Bindemittel ein.

Besonders vorteilhaft ist der erfindungsgemäße Mehrschichtaufbau bei den aus der DE-A 42 05 713 bekannten lösungsmittelfreien Druckfarben. Diese Druckfarben bestehen aus farbgebenden Pigmenten oder Farbstoffen und einem Bindemittel, das aus einem filmbildenden Material (a) und einem niedrignschmelzenden Material (b) mit einer Erweichungstemperatur, bzw. im bevorzugten Fall einer kristallinen Substanz, einer Schmelztemperatur von über 40 °C zusammengesetzt ist, wobei die Stoffe (a) und (b) beim Erwärmen eine fluide Mischung mit einer dem Druckverfahren angepaßten Viskosität bilden. Das Material (b) wirkt dabei als Lösungsmittel für das filmbildende Material (a). Nach Abkühlen auf Umgebungstemperatur entmischen die Komponenten (a) und (b) weitgehend, das Material (b) bildet dann zum überwiegenden Teil eine separate Phase und geht vorwiegend in den kristallinen Zustand über.

Vorteilhaft ist der erfindungsgemäße Mehrschichtaufbau auch bei lösungsmittelhaltigen Druckfarben, deren filmbildendes Material (a) durch Zusatz eines Hilfsmittels (c), das aus mindestens einem flüchtigen Lösungsmittel und einem nichtflüchtigen Lösungsmittel (b) besteht auf eine bei der Verarbeitungstemperatur dem Druckverfahren angepaßte Viskosität gebracht wird. Dieses Material (b) bildet nach Entfernen des flüchtigen Lösungsmittels und gegebenenfalls nach Abkühlen bei Umgebungstemperatur wie oben beschrieben durch Entmischung zu einem wesentlichen Teil, bevorzugt zum überwiegenden Teil eine separate Phase und geht bevorzugt in den kristallinen Zustand über.

Zur Herstellung der Decklacksschicht lassen sich in Lösungsmitteln gelöste filmbildende Komponenten oder auch in wäßriger Lösung dispergierte filmbildende Komponenten einsetzen. Im Zuge der Verringerung der Lösungsmittel-Immissionen und Vermeidung organischer Lösungsmittel ist es bevorzugt, wäßrige Dispersionen von Decklacken einzusetzen. Dabei werden die Bindemittel durch Einbau von ionischen Gruppen oder nichtionischen hydrophilen Gruppen so modifiziert, daß sie stabile wäßrige Dispersionen bilden.

Gegenstand der Erfindung ist weiter ein Verfahren zum Herstellen einer Beschichtung in Druckerzeugnissen, dadurch gekennzeichnet, daß im ersten Schritt auf die zu bedruckenden Teile der Oberfläche des Substrats ein Beschichtungsmittel aufgebracht wird, das farbgebende Pigmente oder Farbstoffe und ein filmbildendes Material (a) enthält sowie ein Hilfsmittel (c), das in einem zweiten Schritt durch Entfernen desselben oder durch eine physikalische oder chemische Umwandlung die Bildung eines Basisschicht-Filmes aus der Beschichtungsmittelzusammensetzung des ersten Schrittes bewirkt, und daß im dritten Schritt mindestens auf die gesamte bedruckte Oberfläche ein weiteres Beschichtungsmittel aufgebracht wird, das aus einem filmbildenden Material (a') und einem Hilfsmittel (c') besteht, das in einem vierten Schritt durch Entfernen desselben oder durch eine physikalische oder chemische Umwandlung die Bildung eines Deckschicht-Filmes aus der Beschichtungsmittelzusammensetzung des dritten Schrittes bewirkt, wobei der im vierten Schritt gebildete Deckschicht-Film transparent ist und eine durchschnittliche Lichtabsorption im sichtbaren Bereich von unter 10 % aufweist.

Im Falle einer lösungsmittelhaltigen Druckfarbe entspricht das Hilfsmittel (c) dem Lösungsmittel, das durch Erwärmen verflüchtigt wird. Im Fall einer Schmelzdruckfarbe gemäß der DE-A 42 05 713 entspricht das Hilfsmittel (c) der kristallinen Substanz (b). Die Komponente (b) vermag beim Erwärmen die Komponente (a) zu lösen, beim Abkühlen entmischen die beiden Komponenten, und (b) geht zum überwiegenden Teil in den kristallinen Zustand über.

Es ist jedoch auch möglich, Mischungen aus einer bei den Trocknungsbedingungen nichtflüchtigen kristallinen Substanz (b) und einem flüchtigen Lösungsmittel einzusetzen, wobei die kristalline Substanz allein auch ein Nichtlöser für das Bindemittelharz (a) sein kann; die Löslichkeit von (a) wird dann allein durch die Gegenwart des flüchtigen Lösungsmittels im Hilfsmittel (c) bewirkt. Nach Entfernen des flüchtigen Lösungsmittels entmischen die Bestandteile (a) und (b) der Druckfarbe, dadurch steigt die Viskosität sprunghaft an. Dabei ist in der Regel keine vollständige Entmischung erforderlich; in jedem Fall liegt dann ein mindestens zweiphasiges Gemisch vor, bei dem eine Phase reich an (a) und arm an (b) und eine weitere Phase arm an (a) und reich an (b) ist. Ist (b) eine kristalline Substanz, so kann diese letztere Phase ebenfalls kristallin oder überwiegend kristallin sein. Die Komponente (b) hat bevorzugt einen Erweichungspunkt (Schmelzpunkt, falls (b) kristallin ist), von über 40 °C, besonders bevorzugt über 60 °C und ganz besonders bevorzugt über 80 °C.

Geeignete Bindemittel für die Deckschicht(en) sind Harze, die aus organischen Lösungsmitteln auftragbar sind, wie zum Beispiel Öldrucklacke oder Nitrocelluloselacke.

Bevorzugt werden jedoch Harze, die aus wäßriger Lösung auftragbar sind. Die Harze können durch Modifikation mit hydrophilen Bausteinen wasserlöslich oder wasserdispergierbar gemacht werden. Geeignete nichtionische hydrophile Bausteine sind beispielsweise mehrere aufeinanderfolgenden Oxyäthylen- oder Oxypropylen-Bausteine oder deren Mischungen. Ebenfalls geeignet sind solche Harze, die durch einen Gehalt von anionischen oder kationischen Gruppen wasserlöslich oder wasserdispergierbar gemacht werden. Die kationisch oder anionisch modifizierten Harze können auch zusätzlich nichtionische hydrophile Gruppen enthalten. Es eignen sich auch Mischungen mehrerer kationischer Harze (A), Mischungen kationischer (A) und nichtionischer (B) Harze, Mischungen mehrerer anionischer Harze (D) sowie Mischungen anionischer (D) und nichtionischer (B) Harze. Als Grundkörper eignen sich alle Harze, also Polymerisate, Polykondensate und Polyaddukte, die bei der Aufbaureaktion durch Einbau entsprechender Comonomere hydrophil modifiziert werden können, und solche Harze, die nach der Aufbaureaktion durch polymeranaloge Umsetzung oder unter Molekülvergrößerung oder -verkleinerung chemisch so modifiziert werden können, daß eine ausreichende Hydrophilie erreicht wird.

Erfindungsgemäß ist es auch möglich, aus Lösung oder aus wäßriger Dispersion übereinander mehrere Decklack-schichten aufzubringen.

Die Glasübergangstemperatur der Harze (A), (B) und (D) beträgt vorzugsweise mindestens 60 °C, insbesondere mindestens 70 °C, besonders bevorzugt mindestens 80 °C.

Geeignet sind beispielsweise anionische Vinylpolymere (D), die als Monomere Ester von α,β -olefinisch ungesättigten Carbonsäuren und die α,β -olefinisch ungesättigten Carbonsäuren selbst, in Abmischung mit weiteren Vinylmonomeren wie Vinylhalogeniden und Vinylaromaten enthalten. Diese Polymere, die einzeln oder in Mischung oder auch in Mischung mit den unten näher beschriebenen Polymeren (B) eingesetzt werden können, werden durch zumindest teilweise Neutralisation mit Alkalien wasserlöslich oder wasserdispergierbar.

Besonders bevorzugt unter den anionischen Polymeren sind die Polymeren mit reduzierter Schaumbildung in Wasser, enthaltend

- i) ein gegebenenfalls neutralisiertes oder teilneutralisiertes Säuregruppenhaltiges Polymer (D), hergestellt durch Polymerisation von Säuregruppen-, bevorzugt Carboxylgruppen-haltigen äthylenisch ungesättigten Verbindungen mit weiteren äthylenisch ungesättigten Verbindungen in Gegenwart von flüchtigen basischen Neutralisationsreagenzien und gegebenenfalls "in situ"-Kondensation mit Monohydroxyverbindungen, und gegebenenfalls
- ii) ein wasserunlösliches Polymer (C) in Form von Latexteilchen, herstellbar durch Emulsionspolymerisation von äthylenisch ungesättigten Verbindungen in Gegenwart des Polymeren (D).

Die Säurezahlen (die Masse an Kaliumhydroxid in mg, die zur Neutralisation von 1 g Festharz erforderlich ist) der Polymere (D) liegen vorzugsweise im Bereich von 90 bis 400 mg/g, insbesondere im Bereich von 170 bis 275 mg/g. Der Massenanteil an in Estergruppen gebundenen Hydroxyverbindungen beträgt vorzugsweise zwischen 0 und 25 %, insbesondere zwischen 0 und 18 %. Vorzugsweise werden Polymere (D) mit einer gewichtsmittleren molaren Masse von 300 bis 100.000 g/mol, insbesondere 800 bis 40.000 g/mol, besonders bevorzugt 1 bis 25 kg/mol, eingesetzt. Die Glasübergangstemperaturen der Polymere liegen vorzugsweise zwischen 0 und 180 °C, insbesondere 30 und 160 °C, besonders bevorzugt 50 und 150 °C.

Gemäß der vorliegenden Erfindung ist zumindest eine teilweise Neutralisation der Säuregruppen-tragenden Monomere mit flüchtigen basischen Verbindungen während der Polymerisation zu den erfindungsgemäßen Polymeren (D) erforderlich. Die Carboxylgruppen-haltigen Monomere z. B. sind stärkere Säuren als die daraus hergestellten Carboxylgruppen-haltigen Polymere, so daß die Monomere die Polymeren aus ihren Salzen verdrängen. Daher steht während der gesamten Polymerisation immer ein ausreichender Anteil an neutralisierten Carboxylatgruppen-haltigen Monomeren für die Polymerisation zur Verfügung. Auf diese Weise wird vermutlich eine durch polare Wechselwirkung bedingte lokale Anhäufung der polaren Monomere während der Makromolekül-Bildung unterbunden, so daß die Monomere weitgehend statistisch in das Makromolekül eingebaut werden können.

Zur Einführung von Carbonsäuregruppen in das Polymer vom Typ (D) sind olefinisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren oder deren Gemische einsetzbar. Als ungesättigte Monocarbonsäuren werden beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Angelicasäure und Tiglinsäure, einzeln oder im Gemisch, verwendet. Dazu zählen auch Halbester von Malein- und Fumarsäure mit gesättigten Alkoholen, die 1 bis 10 Kohlenstoff-Atome enthalten. Als ungesättigte Dicarbonsäuren seien Dicarbonsäuren, die 4 bis 6 Kohlenstoff-Atome enthalten, genannt, beispielsweise Maleinsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Fumarsäure, Methylenmalonsäure, Citraconsäure, deren Salze oder gegebenenfalls Anhydride. Der Massenanteil der Carboxylgruppen-haltigen Monomere beträgt vorzugsweise 5 bis 70 %, insbesondere 15 bis 55 %, bezogen auf die Gesamtmasse der Monomeren im Polymer (D).

Als Comonomere für die Carbonsäuregruppen-haltigen Monomere eignen sich prinzipiell alle radikalisch polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Verbindungen, bevorzugt werden hydrophobe Monomere, beispielsweise Vinylaromaten oder offenkettige konjugierte Diene eingesetzt. Beispielsweise seien genannt Styrol, Vinyltoluol, α -Methylstyrol,

Äthylstyrol, iso-Propylstyrol, tert.-Butylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, Diäthylstyrol, o-Methyl-p-iso-propylstyrol, Halogenstyrole wie Chlorstyrol, Fluorstyrol und Jodstyrol, 2,4-Cyanostyrol, Hydroxystyrol, Nitrostyrol, Aminostyrol und/oder Phenylstyrol. Bevorzugt sind insbesondere Styrol, Vinyltoluol und α -Methylstyrol. Als offenkettige Diene sind zu nennen 1,3-Butadien, 2-Methyl-1,3-butadien, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Pentadien, 2-Neopentyl-1,3-butadien und substituierte 1,3-Butadiene, wie 2-Chlor-1,3-butadien, 2-Cyan-1,3-butadien, substituierte geradkettige konjugierte Pentadiene, geradkettige und verzweigte konjugierte Hexadiene, andere geradkettige oder verzweigte konjugierte Diene mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen und deren Mischungen. Der Massenanteil dieser Comonomere beträgt vorzugsweise 30 bis 95 %, insbesondere 45 bis 85 %, bezogen auf die Gesamtmasse der Monomeren im Polymer (D).

Zur Erzielung spezieller Eigenschaften können auch weitere Ausgangsmomere wie beispielsweise Ester von Acryl-, Methacryl- und Crotonsäure mit gesättigten Alkoholen, die 1 bis 12 Kohlenstoffatome am Alkoholrest enthalten, einzeln oder im Gemisch, verwendet werden. Beispielsweise seien genannt Methylmethacrylat, Äthylacrylat, Butylacrylat und 2-Äthylhexylacrylat. Der Massenanteil dieser Comonomere beträgt vorzugsweise 0 bis 10 %, insbesondere 0 bis 5 %, bezogen auf die Gesamtmasse der Monomeren im Polymer (D).

Als weitere Comonomere können eines oder mehrere ausgewählt werden aus Acrylamid, Methacrylamid, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Acrylamidosulfonsäure, Vinylacetat, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, Acrylnitril, Methacrylnitril, Dimethylaminoäthylacrylat, Diäthylaminoäthylacrylat, Diäthylaminoäthylmethacrylat, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid, N-Vinylimidazol, N-Vinylimidazolin, 1-Vinyl-2-methyl-2-imidazolin. Diejenigen Monomere dieser Gruppe, die Säuregruppen enthalten, können bei der Copolymerisation in Form der freien Säure oder auch in partiell oder vollständig mit Alkalimetallbasen oder Ammoniumbasen neutralisierter Form eingesetzt werden. Die basischen Acrylate, beispielsweise Diäthylaminoäthylacrylat, werden mit Säure neutralisiert bzw. quaternisiert und dann der Copolymerisation zugeführt. Außerdem können Vinylester von α,α -Dialkylalkanmonocarbonsäuren, beispielsweise Vinylester der [®]Versäure, aber auch Vinylacetat und Vinylpropionat verwendet werden. Diese modifizierenden Monomere dienen lediglich zur Erzielung spezieller Eigenschaften und sind in Massenanteilen von 0 bis 10 %, vorzugsweise 0 bis 4 %, am Aufbau der Copolymerisate (D) beteiligt.

Unter Monohydroxyverbindungen werden erfindungsgemäß Monoalkohole und monoverätherte Polyalkylenoxidverbindungen verstanden. Als Monoalkohole sind solche mit Alkan- oder Cycloalkanresten, vorzugsweise (C_8 - C_{32})-Alkohole und deren Isomere, beispielsweise 2-Äthylhexanol, Octanol, Nonanol, Decanol, Dodecanol, ferner Stearyl-, Cetyl-, Ceryl-, Myricylalkohol, [®]TCD-Alkohol M (eingetragenes Warenzeichen der Fa. Hoechst AG, molare Masse 166 g/mol, OH-Zahl 327 mg/g), Wollwachsalkohole, Cholesterole, Borneole, Isoborneole und Tallölfettalkohole.

Optional können zur Modifizierung der Eigenschaften auch (C_1 - C_6)-Alkohole mit Alkan- und Cycloalkanketten in Massenanteilen von 0 bis 35 % bezogen auf den Anteil an Monohydroxyverbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Butanol, Hexanol, Cyclohexanol und/oder deren Mischungen.

Als monoverätherte Polyalkylenoxidverbindungen werden Polyalkylenoxidverbindungen der allgemeinen Formel I



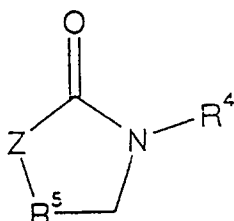
eingesetzt. In dieser Formel steht R^{41} für einen Alkyl-, Cycloalkyl, oder Phenylrest, vorzugsweise für einen Alkylrest mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^{42} und R^{43} stehen für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und n bedeutet 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4. Als Beispiele derartiger Verbindungen seien Methylglykol (2-Methoxyäthanol), Äthylglykol (2-Äthoxyäthanol), Butylglykol, Methylidiglykol (2-(2-Methoxyäthoxy)äthanol), Äthylidiglykol, Butylidiglykol, Methyltriglykol (Triäthylenglykol-monomethyläther), Äthyltriglykol, Butyltriglykol, Methyltetraglykol (Tetraäthylenglykol-monomethyläther), Äthyltetraglykol, Butyltetraglykol, [®]Polyglykol M-250 (eingetragenes Warenzeichen der Fa. Hoechst für Polyäthylenglykol-monomethyläther, molare Masse 260 bis 275 g/mol, OH-Zahl 204 bis 215 mg/g), [®]Polyglykol M-350 (molare Masse 335 bis 365 g/mol, OH-Zahl 154 bis 167 mg/g), Propylenglykolmethyläther, Dipropylenglykolmethyläther, Tripropylenglykolmethyläther, Propylenglykol-n-butyläther, Dipropylenglykol-n-butyläther, Tripropylenglykol-n-butyläther und Propylenglykolphenyläther genannt.

Als Monohydroxyverbindungen gelten im Rahmen dieser Erfindung auch cyclische Ester, mit bevorzugt vier oder mehr Kohlenstoffatomen im Ring, wobei die Kohlenstoffatome des Rings anstelle von Wasserstoff auch andere Substituenten wie Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkyl, Alkoxy enthalten können. Genannt seien Monoalkyl-substituierte ϵ -Caprolactone wie Monomethyl-, Monoäthyl-, Monopropyl-, Monoisopropyl-, Monoäthylhexyl-, Monodecyl-, Monododecyl- ϵ -caprolacton; weiterhin Dialkyl- ϵ -caprolactone, bei denen sich die zwei Alkylgruppen an dem gleichen oder an zwei unterschiedlichen nicht aber beide am ϵ -C-Atom befinden; weiterhin Trialkyl- ϵ -caprolactone, in denen zwei oder drei C-Atome im Ring substituiert sind, so lange wie sich am ϵ -C-Atom nicht zwei Substituenten befinden; weiterhin Alkoxy- ϵ -caprolactone wie Methoxy- und Äthoxy- ϵ -caprolacton; weiterhin Cycloalkyl-, Aryl- und Alkyl- ϵ -caprolactone wie Cyclohexyl-, Phenyl- und Benzyl- ϵ -caprolacton. Bevorzugt ist das unsubstituierte ϵ -Caprolacton.

Andere cyclische Ester, die im Rahmen der Erfindung eingesetzt werden können und zumindest einen zur Ringöffnung befähigten inneren Ester enthalten, sind γ -Butyrolacton, γ -Valerolacton, Äthylencarbonat, Tetramethylencarbonat, 2,2-Dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxolan-5-on, α -n-Propyl- δ -valerolacton, δ,δ -Dimethyl- δ -valerolacton, 3-Äthyl-1,4-dioxan-2-on, 3,3,6-Trimethyl-1,4-dioxan-2-on, Tetramethylglykolid, Tetraphenylglykolid, 3-Oxa- ϵ -caprolacton, β -Propiolacton,

α,α -Bis(chlormethyl)propiolacton, β -Butyrolacton, Pivalolacton (PVL), Thiobutyrolacton (TBL), δ -Valerolacton (DVL), α,β,γ -Trimethoxy- δ -valerolacton, 1,4-Dithian-2,5-dion, Trimethylencarbonat, Neopentylcarbonat, Äthylenoxolan, β -Methyl- ϵ -isopropyl- ϵ -caprolacton, Propylenoxolan, 4-Hydroxycyclohexancarbonsäurelacton, cis-Disalicylid und Trisalicylid, sowie deren Mischungen. Bevorzugte Verbindungen sind γ -Butyrolacton, δ -Valerolacton, Pivalolacton, Thiobutyrolacton, β -Butyrolacton, ϵ -Caprolacton sowie deren Mischungen.

Im Rahmen der Erfindung kommen als flüchtige Neutralisationsreagenzien basische Verbindungen in Frage, die unter den Reaktionsbedingungen mit den Carboxylgruppen keine kovalente Bindung ausbilden. Vorzugsweise geeignet sind Amine, insbesondere tertiäre Amine, Amide, ferner Heterocyklen, insbesondere elektronenarme Heteroaromaten, beispielsweise Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Chinolin oder Isochinolin. Besonders bevorzugte flüchtige basische Neutralisationsreagenzien werden durch Formel II repräsentiert,



Formel II

in der

- R^4 : Alkyl oder Cycloalkyl, vorzugsweise mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wobei der Alkylrest auch verzweigt sein kann
- R^5 : $(CH_2)_l$
- Z: $(CH_2)_m$ oder O,
- l: 0 bis 5 und
- m: 1 bis 5 bedeuten.

Beispielhaft seien N-Methyl-2-piperidin, N-Äthyl-2-piperidin, N-Methylpyrrolidon, N-Äthylpyrrolidon, N-Methylcaprolactam, 2,5-Piperazindion und N-Methyl-2-oxazolidon genannt. Besonders bevorzugt ist N-Methylpyrrolidon (N-Methyl-2-pyrrolidinon).

Die flüchtigen basischen Neutralisationsreagenzien werden in einem Anteil zugesetzt, der eine ausreichende Neutralisation der Carboxylgruppen-haltigen Monomere vor ihrem Einbau in das wachsende Makromolekül gestattet. Für eine Polymerisation unter Standard-Bedingungen bedeutet dies, daß ein Stoffmengenanteil an flüchtigen basischen Neutralisationsreagenzien von vorzugsweise zumindestens 10 %, insbesondere 20 bis 70 %, bezogen auf die Stoffmenge der Carboxylgruppen-haltigen Monomere, ausreicht.

Die Synthese der Polymere (D) wird üblicherweise bei Temperaturen von 20 bis 400 °C, vorzugsweise bei 80 bis 300 °C, insbesondere bei 100 bis 230 °C, durchgeführt. Vorteilhaft wird bei konstanter Temperatur unter Normaldruck und wenn notwendig unter gleichzeitiger Abtrennung von Niedersiedern, aber auch mit Überdruck, vorzugsweise bis 15 bar, insbesondere bis 5 bar, gearbeitet.

Die Initiierung der Polymerisation zur Herstellung der Polymeren (D) kann durch die dem Fachmann bekannten thermisch zerfallenden Radikalbildner aus der Reihe der Azoverbindungen, Peroxide, Persäureester oder Hydroperoxide erfolgen. Bevorzugt werden organische Peroxide eingesetzt, vorzugsweise Dialkylperoxide, insbesondere Di-tert.-butylperoxid, Di-tert.-amylperoxid oder Cumolhydroperoxid.

Zur Steuerung der Copolymerisation kann optional unter Zusatz eines Lösungsmittels gearbeitet werden, das nach Beendigung der Reaktion durch Abdestillieren, bevorzugt unter vermindertem Druck, entfernt wird. Der Massenanteil des Lösungsmittels beträgt bis zu 50 %, vorzugsweise bis zu 20 %, insbesondere auch ganz ohne weiteres Lösungsmittel, bezogen auf das Polymer (D). Als Lösungsmittel ist bevorzugt 3-Äthoxyäthylpropionat einzusetzen, das unter den Reaktionsbedingungen als verkapptes Äthylacrylat reagiert. Falls erforderlich, können zur Begrenzung des Polymerisationsgrades den Sachkundigen allgemein bekannte Regler zugesetzt werden, beispielsweise solche auf Basis von organischen Thioverbindungen.

Nach Beendigung der Synthese können die flüchtigen basischen Neutralisationsreagenzien von den Polymeren (D) durch Destillation, vorzugsweise unter vermindertem Druck, abgetrennt werden und stehen dann in der Regel ohne aufwendige Reinigung für den erneuten Einsatz zur Verfügung.

Die Copolymere (D) lassen sich nach zumindest teilweiser Neutralisation mit Basen, wie Ammoniak oder Aminen, vorzugsweise Tri-, Di- oder Monoalkylaminen, beispielsweise Triäthanolamin, Morpholin, oder Alkanolaminen wie 2-Amino-1-methyl-1-propanol oder Alkali- oder Erdalkalihydroxiden oder deren Gemischen in Wasser auflösen und sind so sehr vorteilhaft als Bindemittel für wäßrige Überdruckdispersionen oder als Stabilisatoren für die Emulsionspolymere.

risation zu verwenden. Im allgemeinen ist es dabei ausreichend, eine Teilneutralisation von 50 bis 95 % durchzuführen, bevorzugt ist aber eine Überschuß-Neutralisation auf einen pH-Wert von 7,5 bis 11, vorzugsweise 8 bis 9.

Zur Herstellung der Lösung des zumindest teilneutralisierten Harzes im Fabrikationsmaßstab hat sich die Inversverdünnung, also der direkte Eintrag der Harzschmelze des Copolymerisats vom Typ (D) in Wasser/Neutralisationsmittel bei einer Harztemperatur von 100 bis 250 °C, vorzugsweise 150 bis 220 °C und bei mindestens Normaldruck als vorteilhaft erwiesen. Zweckmäßigerweise wird die wäßrige Mischung dann noch bei mindestens Normaldruck 30 min bis 3 Stunden bei 80 bis 95 °C, vorzugsweise bei ca. 90 °C gehalten. Optional kann besonders bei hochviskosen Schmelzen von Harzen mit hoher Glasübergangstemperatur mit niedermolekularen gesättigten aliphatischen Carbonsäuren und/oder mit Glykoläthern versetzt werden, um eine deutliche Absenkung der Schmelzenviskosität zu erzielen. Hier sind Massenanteile bis zu 20 % von Zuschlagstoffen bezogen auf den Harzanteil zweckmäßig. Als Carbonsäuren sind Ameisensäure, Milchsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure oder Citronensäure, vorzugsweise Essigsäure einsetzbar. Als Glykoläther seien genannt Äther von Äthylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, beispielsweise 2-n-Propoxyäthanol, 2-(1-Methyläthoxy)äthanol, 2-n-Butoxyäthanol, 2-(2-Methoxyäthoxy)äthanol, 2-(2-Äthoxyäthoxy)äthanol, 2-(2-Butoxyäthoxy)äthanol, Triäthylenglykolmonomethyläther, Tetraäthylenglykolmonomethyläther, 2,5,8,11-Tetraoxadodecan, 1-Methoxy-2-propanol, 1-Äthoxy-2-propanol, Tripropylenglykolmonomethyläther. Bevorzugt wird 2-(2-Äthoxyäthoxy)äthanol und/oder 1-Methoxy-2-propanol verwendet. Üblicherweise wird jedoch die Inversverdünnung vollkommen ohne Zusatz von Lösungsmitteln durchgeführt.

Erfindungsgemäß enthalten die Kunstharzmischungen neben den anionischen Polymeren (D) optional auch nicht-ionische hydrophile Polymere (B). Die Herstellung der Polymere (B) erfolgt wie weiter unten beschrieben über Emulsionspolymerisation in Gegenwart von zumindest teilneutralisiertem Polymer (D). Die Polymere (D) sollen in einer Menge vorhanden sein, die ausreichend ist, die erwünschten Emulgiereffekte herbeizuführen. Andererseits sollte sowohl aus wirtschaftlichen Gründen als auch aus Gründen der Beeinflussung der anwendungstechnischen Eigenschaften der herzustellenden Emulsionspolymerisate der Anteil der Polymere (D) nicht zu hoch sein. Es wird deshalb ein Massenanteil von Polymeren (D) von 4 bis 56 %, insbesondere 10 bis 50 % bevorzugt eingesetzt, bezogen auf die Summe der Massen der Polymere (D) und (B). Sehr gute Ergebnisse werden erzielt, wenn Massenanteile von vorzugsweise 12 bis 42 % Polymere (D) eingesetzt werden, bezogen auf die Summe der Massen von (D) und (B).

Besonders bevorzugt sind kationische (A) und nichtionische (B) wasserlösliche oder wasserdispergierbare Harze, da diese sich bei der Wiederaufbereitung des Papiers nach dem sogenannten "De-Inking-Verfahren" im alkalischen Bad besser von den cellulosischen Anteilen abtrennen lassen. Die Harze oder Polymere (A) und (B) lassen sich jeweils einzeln oder auch in Mischung einsetzen.

Geeignete kationische Polymere (A) sind im besonderen Aminogruppen-haltige Polymere, deren Aminogruppen durch Quaternierungsmittel oder durch Neutralisation mit Säure zumindest teilweise in kationische Gruppen überführt werden können. Nichtionische, wasserverdünnbare Polymere (B) sind solche Polymere, die eine nichtionische hydrophile Teilstruktur enthalten.

Die gewichtsmittlere molare Masse des Aminogruppen-haltigen Polymers (A) liegt vorzugsweise im Bereich zwischen 3 und 50 kg/mol, insbesondere von 4 bis 25 kg/mol, besonders bevorzugt von 6 bis 10 kg/mol.

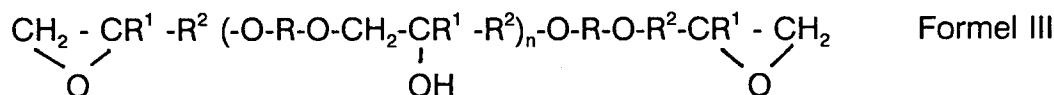
Die gewichtsmittlere molare Masse des Polymers (B) liegt vorzugsweise im Bereich von 0,4 bis 5 kg/mol, insbesondere von 1 bis 4 kg/mol.

Die erfindungsgemäßen Polymere (A) sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte aus mindestens jeweils einer Verbindung aus den Gruppen (A1) Epoxide, Carbonate oder Epoxid-Carbonate, (A2) Amine und (A3) Phenole, insbesondere von Epoxidgruppen-haltigen Harzen (A11) mit vorzugsweise endständigen Epoxidgruppen und/oder Carbonatgruppen-haltigen Harzen (A12) mit vorzugsweise endständigen Carbonatgruppen aus den Gruppen Polyglycidyläther, Polyglycidylester und Polyglycidylamine mit gegebenenfalls mehrwertigen Phenolen (A3) und/oder Alkoholen und mit gesättigten und/oder ungesättigten sekundären und/oder primären Aminen (A2) oder Aminoalkoholen. Letztere können am Alkylrest durch mindestens eine primäre und/oder sekundäre Hydroxylgruppe, durch eine Dialkylaminogruppe und/oder durch eine primäre Aminogruppe, die durch Ketiminbildung vorübergehend geschützt wird, modifiziert sein.

Die eingesetzten Epoxidverbindungen (A11) besitzen im Mittel mindestens eine, vorzugsweise zwei 1,2-Epoxidgruppen pro Molekül. Sie können sowohl gesättigt als auch ungesättigt sowie aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch und heterocyclisch sein und auch Hydroxylgruppen aufweisen. Sie können weiterhin solche Substituenten enthalten, die unter den Mischungs- oder Reaktionsbedingungen keine störenden Nebenreaktionen verursachen, beispielsweise Alkyl-, Arylsubstituenten, Alkyl/Arylsubstituenten, Äthergruppierungen oder ähnliche. Derartige Epoxidverbindungen (A11) sind beispielsweise Glycidyläther von mehrwertigen Phenolen, beispielsweise Resorcin, Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, Isomergemischen des Dihydroxydiphenylmethans (Bisphenol F), 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethyldiphenylmethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 4,4'-Dihydroxydiphenylcyclohexan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3-methylphenyl)-propan, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, Tris(4-hydroxyphenyl)-methan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-isobutan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3-tert.butylphenyl)-propan, Bis-(2-hydroxynaphthyl)methan, 1,5-Dihydroxynaphthalin, Bis-(4-hydroxyphenyl)äther oder den Hydrierungs-, Chlorierungs- und Bromierungsprodukten der vorstehend genannten Verbindungen, sowie Novolaken. Auch anteilige Verwen-

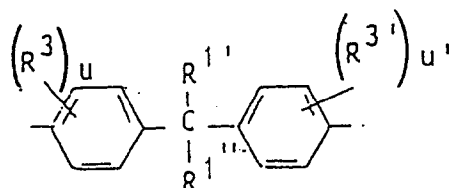
5 dung von Glycidyläthern mehrwertiger Alkohole als Verbindungen (A11) ist möglich. Als Beispiele derartiger mehrwertiger Alkohole seien Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,2,6-Hexantriol, Glycerin, Trimethylolpropan und 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan genannt.

Unter Glycidyläthern im Rahmen dieser Erfindung werden vorzugsweise solche Glycidyläther der allgemeinen Formel III



mit

R =



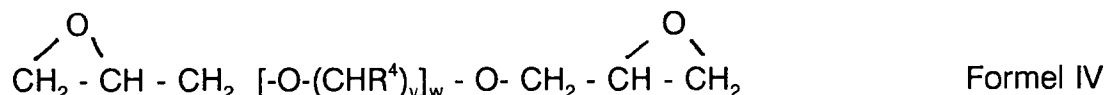
- 25 $R^1, R^1', R^{1''} =$ unabhängig voneinander H oder C_mH_{2m+1} ,
 $R^2 =$ linearer oder verzweigter gesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise $-CH_2-$,
 $R^3, R^{3'} =$ jeweils unabhängig voneinander Halogen, Aryl, Alkyl, Aralkyl,
 $n =$ 0 bis 8, bevorzugt 1 bis 6,
 30 $m =$ 1 bis 8, bevorzugt 1,
 $u, u' =$ unabhängig voneinander 0 bis 4, vorzugsweise 0 oder 1

verstanden.

35 Diese Polyglycidyläther besitzen eine zahlenmittlere molare Masse M_n von etwa 0,2 bis 10 kg/mol und einen Epoxidgruppengehalt von etwa 200 bis 8400 mmol/kg ("Epoxid-Äquivalentgewicht", molare Masse dividiert durch die Anzahl der Epoxidgruppen pro Molekül, von etwa 120 bis 5.000 g/mol). Solche Harze sind Umsetzungsprodukte von Epichlorhydrin oder Methylepichlorhydrin mit Dihydroxydiphenylmethan (Bisphenol F) oder 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), sowie beispielsweise mit Dihydroxybenzophenon oder Dihydroxynaphthalin. Polyepoxide mit geeigneter molarer Masse werden entweder durch Auswahl der Molverhältnisse von Bisphenol und Epichlorhydrin oder
 40 durch Reaktion der monomeren Diglycidylverbindungen mit weiterem Bisphenol gegebenenfalls unter Zusatz von Katalysatoren wie Lewis-Säuren oder Phosphoniumsalzen hergestellt. Die Epoxidharze können vollständig oder teilweise hydriert sein oder in Gemischen mit unterschiedlicher Struktur und molarer Masse eingesetzt werden.

Weiterhin kann ein Teil des beschriebenen Polyglycidyläthers durch rein aliphatische Polyglycidyläther der Formel

IV



mit

$R^4 =$ H oder einem gegebenenfalls substituierten (C_1-C_4) -Alkylrest,

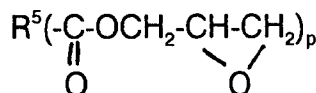
$v =$ 2 bis 6 und

55 $w =$ 2 bis 100, vorzugsweise 3 bis 50,

ersetzt werden. Beispiele sind Bisglycidyläther aus Polypropylenglykol oder Polybutylenglykol mit verschiedenem Polymerisationsgrad. Die Epoxidharze können auch durch Reaktion mit langkettigen Polyalkoholen wie Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, bisäthoxyliertem Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester und Bis(hydroxymethyl)-

cyclohexan, Monoanhydropentaerythrit sowie Polytetrahydrofurandiol, Polycaprolactondiol, Polycaprolactamdil oder Polybutadiendiol in Gegenwart von geeigneten basischen oder sauren Katalysatoren wie Borfluorid-Amin-Komplexen modifiziert werden. Während Polyalkohole mit primären Hydroxylgruppen sich bei geeigneter Katalyse direkt mit Polyglycidyläthern umsetzen lassen, können Polyole mit sekundären Hydroxylgruppen zunächst mit Diisocyanat umgesetzt werden. Das erhaltene Isocyanat-terminierte Reaktionsprodukt kann dann ohne Schwierigkeiten als Brücke zwischen zwei Polyglycidyläther-Einheiten unter Vergrößerung des Moleküls und der Funktionalität eingebaut werden.

Weiter kommen als Epoxidverbindungen (Poly)glycidylester der Formel V



Formel V

in Frage mit

$\text{R}^5 =$ linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 40, vorzugsweise bis zu 10 Kohlenstoffatomen oder ein gegebenenfalls mit Halogen oder niedrigen (C_1 bis C_6)- Alkyl- oder Alkoxygruppen substituierter Phenylrest und

$p =$ 1 bis 5, vorzugsweise 2 oder 3, insbesondere 2.

Solche Polyglycidylester von Polycarbonsäuren erhält man durch die Umsetzung von Epichlorhydrin oder ähnlichen Epoxyverbindungen mit einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäure, wie Oxalsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Terephthalsäure, Hexahydrophthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure und dimerisierter Fettsäure. Beispiele für geeignete Verbindungen sind Terephthalsäurediglycidylester und Hexahydrophthalsäurediglycidylester.

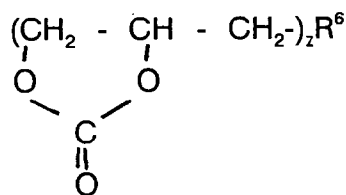
Als Epoxidgruppen enthaltende Harze (A11) kommen auch Verbindungen in Frage, deren Epoxidgruppen teilweise mit Aminen umgesetzt sind. Solche Amino-Epoxidharze können zum Senken der Aminzahl auch mit gesättigten oder ungesättigten Polycarbonsäuren und/oder Hydroxyalkylcarbonsäuren weiter modifiziert sein. Aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Polycarbonsäuren verschiedener Kettenlänge sind beispielsweise Adipinsäure, Sebacinsäure, Fumarsäure und Maleinsäure sowie deren Anhydride, Isophthalsäure und dimere Fettsäuren. Als Hydroxyalkylcarbonsäuren werden Milchsäure, Dimethylolpropionsäure oder auch Carboxyl- und Hydroxylgruppen-haltige Polyester verstanden. Bei der Umsetzung von überschüssigem Polyglycidyläther mit niedriger molarer Masse mit Polycarbonsäuren und/oder Polyalkoholen werden als Zwischenstufe modifizierte Polyglycidyläther erhalten, die dann weiter mit Aminen und/oder Aminoalkoholen reagieren können.

Es können auch heterocyclische Polyepoxidverbindungen verwendet werden, wie 1,3-Diglycidyl-5,5-dimethylhydantoin, Triglycidylisocyanurat oder Diepoxide aus Bisimiden. Eine andere geeignete Klasse von Polyepoxiden sind Polyglycidyläther von phenolischen Novolakharzen, mit denen die Funktionalität von 2 bis auf etwa 6 Glycidylgruppen pro Molekül gesteigert werden kann. Durch Defunktionalisieren mit langkettigen Alkylphenolen wie Dodecylphenol können zusätzliche Teilstrukturen eingebaut werden.

Weitere geeignete Epoxidverbindungen sind in dem Handbuch "Epoxidverbindungen und Epoxidharze" von A.M. Paquin, Springer Verlag, Berlin 1958, Kapitel IV, in Lee, Neville "Handbook of Epoxy Resins", 1967, Kapitel 2 und in Wagner/Sarx, "Lackkunstharze", Carl Hanser Verlag (1971), S. 174 ff. beschrieben.

Als Carbonate (A12) können beliebige Stoffe eingesetzt werden, sofern sie mindestens eine, vorzugsweise zwei oder drei 2-Oxo-1,3-dioxolangruppen (cyclische Carbonatgruppen) pro Molekül enthalten und keine anderen funktionellen Gruppen aufweisen, die die Reaktion mit der Komponente (A2) stören. Die zahlenmittlere molare Masse M_n , bestimmt mittels Gelchromatographie mit Polystyrolen als Standard, sollte im allgemeinen zwischen 100 und 10 000 g/mol, vorzugsweise zwischen 150 und 5000 g/mol, liegen und der Gehalt an cyclischen Carbonatgruppen zwischen 650 und 10 000 mmol/kg ("2-Oxo-1,3-dioxolan-Äquivalentgewicht", molare Masse dividiert durch Anzahl der cyclischen Carbonatgruppen pro Molekül, zwischen 100 und 1500 g/mol). Die cyclischen Carbonatgruppen sind vorzugsweise endständig, jedoch können auch Verbindungen als Komponente (A12) eingesetzt werden, die diese Gruppen in statistischer Verteilung über die Molekülkette enthalten und die durch Copolymerisation unter Verwendung von olefinisch ungesättigten, diese cyclischen Carbonat-Gruppen enthaltenden Verbindungen hergestellt werden können. Ein derartiges Herstellungsverfahren ist beispielsweise in DE-A 3 644 373 beschrieben.

Vorzugsweise besitzt die Carbonat-Komponente (A12) die allgemeine Formel VI



Formel VI

5

10 mit

$\text{R}^6 =$ z-wertiger Rest eines Phenols, Polyäthers, Polyätherpolyols, Polyesters, Polyesterpolyols, der gegebenenfalls auch Amino- oder Alkylamino-Gruppen enthalten kann, oder z-wertiger Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise Alkylrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls inerte Gruppen tragen kann, oder

15

z-wertiger Rest eines Poly(sek.)amins oder

z-wertiger Rest eines Umsetzungsproduktes einer Epoxy-Carbonat-Verbindung mit Polyaminen, Polyolen, Polycaprolactonpolyolen, Hydroxylgruppen-haltigen Polyestern, Polyäthern, Polyglykolen, Hydroxy-, Carboxy- und Amino-funktionellen Polymerölen mit mittlerer molarer Masse von 800 bis 10 000 g/mol, Polycarbonsäuren, Hydroxy- oder Amino-funktionellen Polytetrahydrofuranen und Reaktionsprodukten von Polyaminen mit Glycidylestern von α, α -Dialkylalkanmonocarbonsäuren der Summenformel $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3$ bis $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_3$, beispielsweise der Versätsäure (Shell Chemie, α -verzweigte Monocarbonsäure mit 9 bis 12 Kohlenstoffatomen),

20

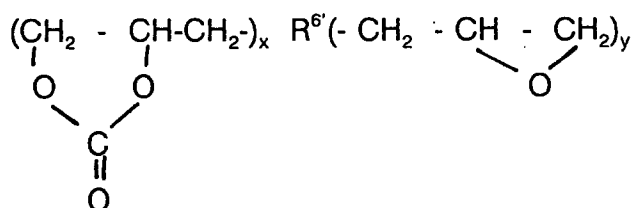
$z =$ 1 bis 5, vorzugsweise 2 oder 3, insbesondere 2.

25

Derartige Verbindungen und deren Herstellung sind beispielsweise in DE-A 37 26 497 beschrieben.

In manchen Fällen kann es zweckmäßig sein, als Komponente (A1) zusätzlich oder gegebenenfalls ausschließlich gemischte Epoxid-Carbonate (A13) der allgemeinen Formel VII

30



Formel VII

35

mit

40

$\text{R}^6 =$ (x+y)-wertiger Rest eines Phenols, Polyäthers, Polyätherpolyols, Polyesters, Polyesterpolyols, der gegebenenfalls auch Amino- oder Alkylamino-Gruppen enthalten kann, oder (x+y)-wertiger Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise Alkylrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls inerte Gruppen tragen kann, oder

45

(x+y)-wertiger Poly(sek.)aminrest oder

(x+y)-wertiger Rest eines Umsetzungsproduktes einer Epoxy-Carbonat-Verbindung mit Polyaminen, Polyolen, Polycaprolactonpolyolen, Hydroxylgruppen-haltigen Polyestern, Polyäthern, Polyglykolen, Hydroxy-, Carboxy- und Amino-funktionellen Polymerölen mit mittleren molaren Massen von 800 bis 10 000 g/mol, Polycarbonsäuren, Hydroxy- oder Amino-funktionellen Polytetrahydrofuranen und Reaktionsprodukten von Polyaminen mit Glycidylestern von α, α -Dialkylalkanmonocarbonsäuren der Summenformel $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3$ bis $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_3$, beispielsweise der Versätsäure,

50

$x, y =$ unabhängig voneinander 1 bis 5, vorzugsweise 2 oder 3, insbesondere 1.

zu verwenden.

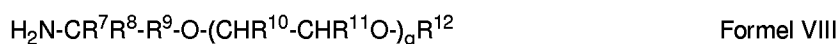
55

Bevorzugte Ausgangsstoffe zur Herstellung der cyclischen Carbonate (A12) und der gegebenenfalls eingesetzten gemischten Epoxy-Carbonat-Verbindungen (A13) sind die Polyglycidyläther von mehrwertigen Phenolen und Alkoholen, beispielsweise Bisphenol A oder Bisphenol F. Die Glycidyläther erhält man beispielsweise durch Umsetzung eines Polyphenols mit Epichlorhydrin. Geeignete Polyphenole sind beispielsweise 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(4-hydroxyphenyl)methan, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, Bis-(4-hydroxyphenyl)äther, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-isobutan,

Bis-(2-hydroxynaphthyl)methan und 1,5-Dihydroxynaphthalin. Vorzugsweise sind zusätzlich freie Hydroxylgruppen zu den Epoxidgruppen im Polyglycidyläther des Polyphenols enthalten. Auch Diglycidyladdukte von cyclischen Harnstoffen sind einsetzbar.

Als Amine (A2) können primäre Monoamine verwendet werden, vorzugsweise mit Alkyl- und Alkanolgruppen, beispielsweise Methylamin, Äthylamin, Propylamin, iso-Propylamin, Butylamin, iso-Butylamin, 2-Aminobutan, Äthanolamin, 4-Aminobutan-2, Isoamylamin, Pentylamin, 3-Methylbutylamin, Heptylamin, Octylamin, 2-Äthylhexylamin, Isononylamin, Isotridecylamin, 2-Aminomethyl-1-propanol, n- oder iso-Propanolamin, Neopentanolamin, Methoxypropylamin, 2-(2-Aminoäthoxy)äthanol, Kokosfettamin, Oleylamin, Stearylamin, Talgfettamin, Decylamin, Dodecylamin, Tetradecylamin, Hexadecylamin, Octadecylamin, Cyclopentylamin, Cyclohexylamin, 3-Methoxypropylamin, 3-Äthoxypropylamin, 3-Butoxypropylamin, 3-Isononyloxypropylamin, 3-Aminopropyltrimethoxy(äthoxy-tridecyloxy)silan, 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol. Es können auch sekundäre Monoamine verwendet werden, vorzugsweise Dialkylamine, Monoalkylhydroxyalkylamine oder Dihydroxyalkylamine. Beispiele für solche Verbindungen sind Dimethylamin, Diäthylamin, Dipropylamin, Di(n- oder iso-)propylamin, Dibutylamin, Diisobutylamin, Di-sek.butylamin, N-Methylbutylamin, N-Methylaminoäthanol, Diäthanolamin, Dipentylamin, Dioctylamin, Di(2-äthylhexyl)amin, Diisononylamin, N-Äthylbutylamin, N-Äthylcyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Distearylamin, Dikokosamin, Ditalgfettamin oder auch cyclische Amine, wie Morpholin, Pyrrolidin oder Oxazolidin oder gegebenenfalls substituiertes Anilin. Ebenso können Umsetzungsprodukte von primären Monoaminen mit Monoepoxiden als Substitut für die sekundären Amine eingesetzt werden.

Weiterhin können primäre Amine der allgemeinen Formel VIII



eingesetzt werden mit

R^7 und R^8 = Wasserstoff, ein Alkylrest oder eine Hydroxylgruppe,
 R^9 = linearer oder verzweigter Alkylrest, insbesondere ein Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen,
 R^{10} und R^{11} = Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 R^{12} = Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Phenylrest, vorzugsweise ein Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und
 q = 0 bis 5.

Als Beispiele für einsetzbare Verbindungen dieses Typs seien genannt Äthanolamin, Propanolamin, Butanolamin, Äthylenglykol(2-aminoäthyl)äther und Di-äthylenglykol-mono(3-aminopropyl)äther. Beim Einsatz der primären Amine kann das Amin mit der Epoxidgruppe in Abhängigkeit von den angebotenen stöchiometrischen Verhältnissen unter Molekülvergrößerung reagieren. Als Beispiele für Diamine seien genannt [®]Jeffamine M-Serie, [®]Jeffamine D-Serie, [®]Jeffamine ED-Serie (eingetragenes Warenzeichen der Texaco Chemical Co.). Weiterhin kommen Di- oder Triamine mit primären und/oder sekundären Aminogruppen in Frage, beispielsweise Laurylpropylendiamin, Talgfettpropylendiamin.

Unter Polyaminen gemäß (A2) werden Verbindungen verstanden, die mindestens zwei Aminogruppen im Molekül enthalten. Allgemein besitzen diese Verbindungen 2 bis 50, vorzugsweise 2 bis 20 Kohlenstoffatome.

Als Polyamine (A2) sind beispielsweise solche geeignet, die nur primäre Aminogruppen enthalten und vorzugsweise diprimär sind. Diese Polyamine werden vorzugsweise in Abmischung mit Diaminen mit je einer primären und einer tertiären Aminogruppe eingesetzt.

Als Polyamine (A2) sind beispielsweise auch solche geeignet, die nur sekundäre Aminogruppen enthalten, vorzugsweise sekundäre Diamine. Bevorzugt werden langkettige Diamine, beispielsweise N,N'-Dialkyldiaminoalkane oder Umsetzungsprodukte von Epoxyalkanen oder Monoepoxiden, beispielsweise gesättigten Glycidyläthern oder -estern, mit primären Diaminoalkanen, beispielsweise dem Additionsprodukt von Hexandiamin-1,6 mit 2 Mol Glycidylester der Versäure. Als Monoepoxide können für diesen Zweck auch gesättigte oder ungesättigte Glycidyläther oder α -Epoxyde verschiedener Kettenlänge wie 1,2-Epoxydodecan oder Butylenoxid eingesetzt werden.

Als Polyamine (A2) kommen weiter auch solche Polyamine in Frage, die mindestens eine freie primäre Aminogruppe enthalten und daneben noch zusätzlich sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen aufweisen.

Die Polyamine (A2) können beispielsweise durch die nachstehende Formel IX wiedergegeben werden.



mit

s = Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4,

5 R^{13} = ein zweiwertiger, vorzugsweise nichtaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise ein verzweigter oder unverzweigter Alkylenrest mit 2 bis 10 C-Atomen, insbesondere mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder

10 ein Cycloalkylenrest mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, oder ein Aralkylenrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, oder einen Polyoxalkylenrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen,

$R^{14}, R^{14'}$ = unabhängig voneinander H oder



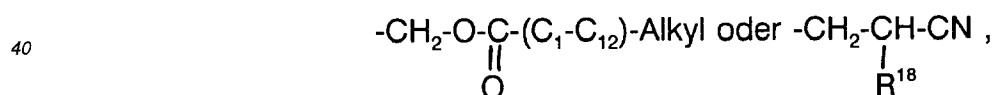
20

$R^{15}, R^{15'}$ = unabhängig voneinander H,
(C_1 - C_{20})-Alkyl, vorzugsweise (C_1 - C_6)-Alkyl,
25 (C_1 - C_{16})-Hydroxyalkyl, vorzugsweise



35 R^{16} = unabhängig von R^{13} die für R^{13} angegebene Bedeutung,

R^{17} = (C_1 - C_{12})-Alkyl, $-CH_2-O-(C_1-C_{12})$ -Alkyl,
 $-CH_2-O$ -Aryl,



45 R^{18} = H oder (C_1 - C_6)-Alkyl oder

R^{15} und R^{16} = Teil eines 5-, 6- oder 7-gliedrigen aliphatischen Ringes mit der Maßgabe, daß für s gleich Null
50 $R^{14'}$ nicht gleich H ist.

Weiterhin sind hier auch als Polyamine solche der Formel X



Formel X

55 geeignet, worin X, Y = NH_2 oder OH ist, jedoch nicht die gleiche Bedeutung haben, und R^{19} , R^{20} unabhängig voneinander die Bedeutung von R^{13} in der voranstehenden Formel IX haben und t die Bedeutung von s in der voranstehenden Formel IX hat.

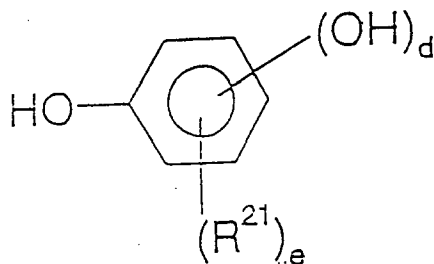
Daneben sind beispielsweise auch die Polyamine und Polyaminopolyole geeignet, die in den Patentanmeldungen DE-A 36 44 371, DE-A 37 26 497 und DE-A 38 09 695 beschrieben sind. Auf diese Literaturstellen einschließlich der

darin beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen wird hiermit Bezug genommen. Weiterhin kommen auch Polyaminoamide oder Kondensationsprodukte von diprimären Aminen mit Dicarbonsäuren, beispielsweise Adipinsäure oder dimere Fettsäuren, sowie Polyglykolpolyamine oder Aminaddukte, beispielsweise Amin-Epoxidharz-Addukte, in Betracht.

Beispiele für geeignete Polyamine (A2) sind Äthylendiamin, Propylendiamin, 2-Methylpentamethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, Trimethylhexamethylendiamin, Neopentylidiamin, Octamethylendiamin, Triacetondiamin, Dioxadecandiamin, Dioxadodecandiamin und höhere Homologe, cycloaliphatische Diamine wie 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiamin sowie Laurylpropylendiamin und Talgfettpropylendiamin, 4,4'-Methylenbiscyclohexylamin, 4,4'-Isopropylenbiscyclohexylamin, Isophorondiamin, Tricyclododecenyldiamin, Menthandiamin, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan, 3-Aminomethyl-1-(3-aminopropyl-1-methyl)-4-methylcyclohexan, N-Methyläthylendiamin, N-Aminoäthylpiperazin, 2-Aminoäthylpiperazin, N,N-Dimethyläthylendiamin, N,N-Dimethylpropylendiamin, N,N-Dimethylaminopropylamin, N,N-Bisaminopropyl-N,N'-dimethylaminopropylamin, N,N-Dihydroxyäthylendiamin, aromatische Amine wie m-Xylylendiamin, aliphatische Poly(tri-, tetra-)amine wie Diäthylentriamin, Dipropylentriamin, Bis-hexamethylentriamin, Triäthylentetramin, Tetraäthylpentamin, Pentaäthylhexamin, Methylinobispropylamin, N-Alkylaminodipropylentriamine (Alkyl = CH_3 -, C_4H_9 -, $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3$ -), Tetrapropylpentamin, ferner Alkanolamine wie Aminoäthyläthanolamin, N-(2-Hydroxypropyl)äthylendiamin, Äthylenglykolbispropylamin, Hydroxyäthylaminoäthylamin, Hydroxyäthyläthylentriamin, Polyoxypropylendiamin, vorzugsweise mit mittlerer molarer Masse von ca. 200 bis 400 g/mol. Bevorzugte Polyamine sind N,N-Bisaminopropyl-N-methylamin, N-Aminopropylmethylamin, N-Aminopropylpropylamin, Talgfettpropylendiamin und insbesondere Dimethylaminopropylamin sowie Diäthylaminopropylamin und N-Cyclohexyl-1,3-propylendiamin, 3-Dimethylaminopropylamin, 2-Diäthylaminoäthylamin, Dimethylaminoneopentylamin.

Als Phenole (A3), die einzeln oder im Gemisch Verwendung finden können, seien genannt Phenol, m-Kresol, 3,5-Dimethylphenol, m-Äthoxyphenol, p-Oxybenzylphenol und o-Oxybenzylphenol. Vorzugsweise werden Phenole (A3) eingesetzt, die mindestens zwei phenolische Hydroxylgruppen enthalten, beispielsweise Resorcin, Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, Isomerengemische des Dihydroxydiphenylmethans (Bisphenol F), Bis-(4-hydroxy-3-methylphenyl)-methan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)cyclohexan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3-methylphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-propan, 1,2-, 1,3-, 1,5-, 1,6-, 2,2'- und 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-, 3,4'- und 3,3'-Dihydroxy-2,2'-bipyridyl, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 4,4'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-valeriansäure und deren Amid, Bis-(4-hydroxyphenyl)sulfid, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)essigsäure und deren Amid, Tris-(4-hydroxyphenyl)methan, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, 1,1'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-isobutan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3-tert.butylphenyl)-propan, Bis(2-hydroxynaphthyl)methan, 1,5-Dihydroxynaphthalin, Bis-(4-hydroxyphenyl)äther oder den Hydrierungs-, Chlorierungs- und Bromierungsprodukten der vorstehend genannten Verbindungen, sowie Novolake. Besonders bevorzugt sind Resorcin, Bisphenol A und Bisphenol F.

Als Phenole (A3) finden insbesondere alkylierte, arylierte oder alkarylierte, gegebenenfalls isomerisierte, ein- und/oder mehrwertige Phenole Verwendung. Als Alkylierung, Arylierung oder Aralkylierung wird hierbei die elektrophile Substitution an aromatischen Kernen von Phenolgrundkörper mit ungesättigten Verbindungen verstanden. Die Phenole (A3) werden insbesondere charakterisiert durch die Formeln XI

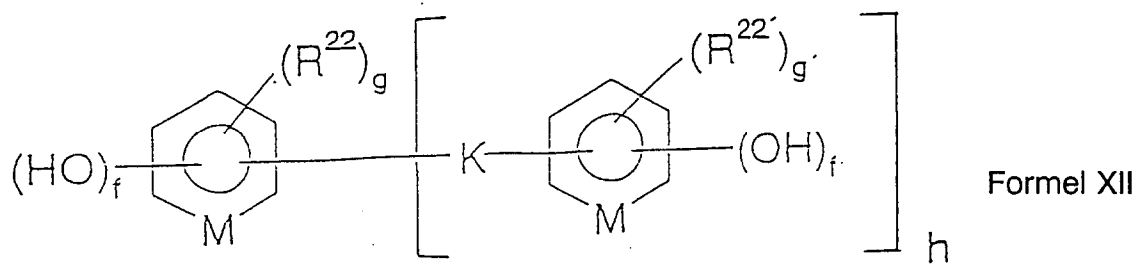


Formel XI

mit

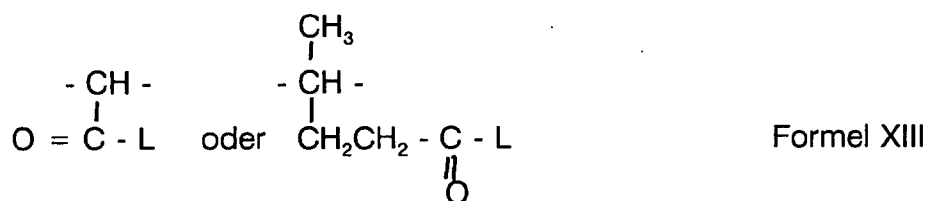
$\text{R}^{21} =$ (C_2 - C_{18} -), vorzugsweise (C_2 - C_4)-Alkyl, (C_5 - C_6)-Cycloalkyl, Phenyl, mit zumindest einem (C_1 - C_{18})-Alkylrest substituiertes Phenyl, mit zumindest einem Phenylrest substituiertes (C_2 - C_{18})-Alkyl,
 $d =$ eine Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2, und
 $e =$ eine Zahl von 1 bis 5, wobei der Wert für e kleiner oder gleich der Differenz von 5 minus d ist,

oder Formel XII

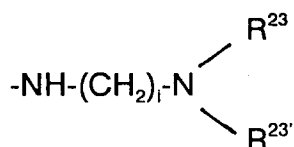


mit

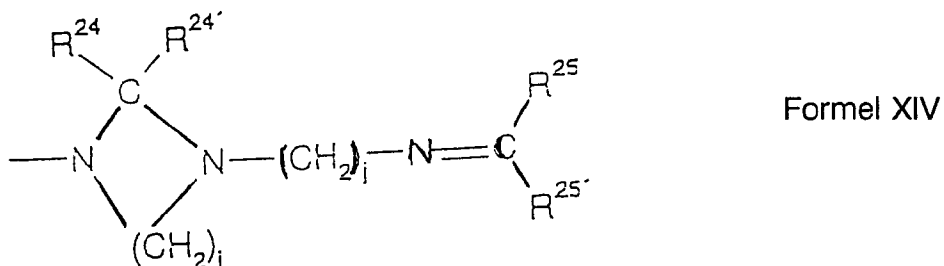
- 15 $f =$ 1 oder 2,
 $g =$ 1 bis 4,
 $g' =$ 0 bis 4,
 $h =$ 1 oder 2,
 $M =$ $=\text{CH}-$ oder ein Heteroatom, vorzugsweise ein Stickstoffatom,
 20 $\text{R}^{22} =$ die gleiche Bedeutung wie R^{21} ,
 $\text{R}^{22'} =$ H oder die gleiche Bedeutung wie R^{21} ,
 $K =$ eine Einfachbindung, CH_2 , $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $\text{S}(\text{O})$, S, S-S, $\text{C}(\text{O})$ oder eine Gruppe der Formel XIII



L = eine Hydroxylgruppe,



oder eine Gruppe der Formel XIV



mit

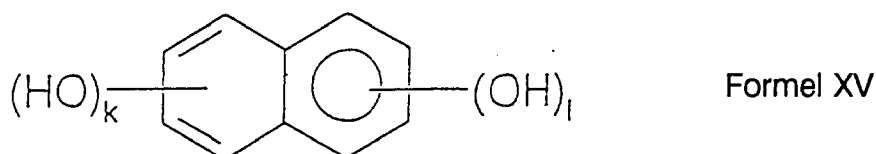
 $\text{R}^{23}, \text{R}^{24}, \text{R}^{25}, \text{R}^{23'}, \text{R}^{24'}, \text{R}^{25'} =$ unabhängig voneinander Wasserstoff oder $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkyl,

i, j =

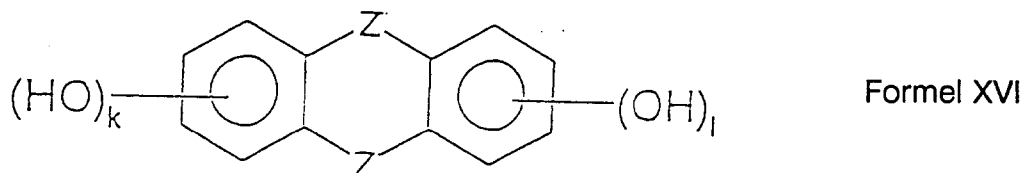
unabhängig voneinander 1 bis 4.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß bevorzugt einzusetzenden, alkylierten, arylierten oder alkarylierten Phenole (A3) können als phenolische Grundkörper ein- oder mehrkernige Phenole, beispielsweise Phenol, vorzugsweise solche, die mehrere Hydroxylgruppen am selben aromatischen Ring tragen, beispielsweise Phloroglucin, Pyrogallol, Hydrochinon, Brenzkatechin, insbesondere Resorcin, verwendet werden.

Als Phenolgrundkörper eignen sich auch Phenole auf Basis kondensierter aromatischer Ringsysteme. Letztere werden beispielsweise beschrieben durch die Formel XV



oder Formel XVI



mit

k = 0 bis 2,

l = 1 bis 3, vorzugsweise 1 oder 2,

wobei die Summe von k und l mindestens 2 beträgt, und

Z = =CH-, >C=O, ein Sauerstoffatom oder ein Stickstoffatom.

Beispielhaft seien genannt 1,4-Dihydroxynaphthalin und dessen Stellungsisomere, Dihydroxyanthrachinon, Chinzarin, Anthraflavinsäure.

Es können auch Phenole (A3) ihrerseits als Phenolgrundkörper zur Herstellung weiterer Verbindungen (A3) dienen.

Die als Phenole (A3) bevorzugt einzusetzenden Mono(alkylaryl)phenole sind an sich bekannte Verbindungen, die häufig in der Literatur auch als styrolisierte Phenole bezeichnet werden. Gemäß den Ausführungen in der Österreichischen Patentschrift AT-C 284 444 sind die Reaktionen von Styrolen mit Phenolen bekannt; es sind im wesentlichen Alkylierungsreaktionen, bei denen sich die Vinylgruppe der Styrole in ortho- oder para-Stellung zur Hydroxylgruppe des Phenols addiert. Bei dieser Reaktion werden im allgemeinen Friedel-Crafts-Katalysatoren, beispielsweise Säuren und Lewis-Säuren, verwendet. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, Katalysatoren und Mengenverhältnissen der Reaktionsteilnehmer erhält man dabei mono-, di- oder tri-styrolisierte Phenole. Auch aus der Deutschen Offenlegungsschrift DE-A 19 40 220 sind Arylalkylphenolprodukte und Verfahren zur Herstellung derselben bekannt.

Die bevorzugten Arylalkylphenole (A3) können durch Addition von einer Vinylverbindung an Phenole bei einem Verhältnis der Stoffmenge der phenolischen Hydroxylgruppen im Phenol zur Stoffmenge der aromatischen Vinylverbindung von 1:1 bis 1:2 in Anwesenheit von Mineralsäure oder Friedel-Crafts-Katalysatoren in bekannter Weise hergestellt werden.

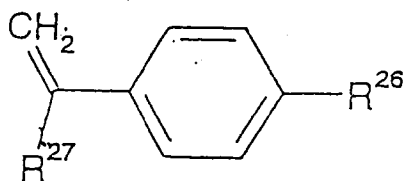
Als Vinylverbindungen können natürliche oder synthetische Verbindungen mit einer oder mehreren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, im letzteren Fall auch konjugierte Doppelbindungen, verwendet werden. Als natürliche ungesättigte Verbindungen können ungesättigte Fettsäuren, die daraus abgeleiteten fetten Öle, Fettsäureamide oder Fettalkohole verwendet werden. Geeignete Ausgangsverbindungen sind ferner ungesättigte Naturstoffe auf Terpenbasis, zum Beispiel Terpentinöl und Kolophonium. Als synthetische ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen können Alkene, Diene oder noch höher ungesättigte Kohlenwasserstoffe verwendet werden, beispielsweise Buten, Isobuten, Isoocten, Isononen, Isododecen, oder zweifach ungesättigte Verbindungen, beispielsweise Butadien, Isopren, Chloro-

pren, Dichlorbutadien, Dicyclopentadien. Es können auch Gemische von Alkenen und gegebenenfalls von Alkenen mit Alkanen verwendet werden, wie sie beispielsweise bei der Cracking oder Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen, beispielsweise Erdöl, oder Oligomerisierung von Olefinen, insbesondere von Isobutylen, Propylen oder n-Buten oder der Kohlenoxidierung entstehen. Geeignet sind auch acetylenisch ungesättigte Verbindungen, beispielsweise Acetylen oder (C₁-C₁₀)-Alkyl- bzw. Di-(C₁-C₁₀)-alkylacetylene.

Es können beispielsweise folgende ungesättigte Verbindungen als Ausgangsstoffe zur Herstellung von modifizierten phenolischen Verbindungen (A3) verwendet werden: n-Penten-(1), n-Hexen-(1), n-Octen-(1), n-Nonen-(1), n-Decen-(1), n-Undecen-(1), n-Dodecen-(1), Propylen-(1), n-Buten-(1), vorgenannte Alkene, die in 2-Stellung oder 3-Stellung oder gegebenenfalls 4-Stellung durch die Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-Gruppe substituiert sind; 2,3-Dimethyl-n-buten, 3,3-Dimethyl-n-buten, 2,5-Dimethylhepten, 3,3-Dimethylhepten, 2,3,4-Trimethylhepten, 2,4-Dimethylhepten, 2,3-Dimethylhepten, 4,4-Dimethylhepten, 2,3-Diäthylhexen, 4,4-Dimethylhexen, 2,3-Dimethylhexen, 2,4-Dimethylhexen, 2,5-Dimethylhexen, 3,3-Dimethylhexen, 3,4-Dimethylhexen, 2-Methyl-3-äthylpenten, 3-Methyl-3-äthylpenten, 2,3,3-Trimethylhepten, 2,4,4-Trimethylpenten, 2,3,3-Trimethylpenten, 2,3,4-Trimethylpenten, 2,3,3,4-Tetramethylpenten; analoge Alkene, deren Doppelbindung in 2-Stellung oder in 3-Stellung im Molekül liegen; verzweigte Alkene, wie sie in Gestalt von Gemischen bei der Dimerisierung von Isobutylen oder n-Buten (Octene) oder Trimerisierung von Isobutylen oder n-Buten (Dodecene) oder Propylen (Nonene) bzw. Tetramerisierung von Propylen (Dodecene) anfallen.

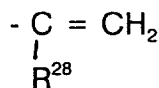
Als aromatische Vinylverbindungen werden insbesondere Styrolerivate eingesetzt. Als Styrolerivate seien beispielsweise α -Methylstyrol, Styrol, o-Methylstyrol, m-Methylstyrol, p-Methylstyrol, handelsübliches Vinyltoluol (Isomengemisch), 3,4-Dimethylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, 2,5-Dimethylstyrol, 2,6-Dimethylstyrol, o-Äthylstyrol, m-Äthylstyrol, p-Äthylstyrol, 3,4-Diäthylstyrol, 2,4-Diäthylstyrol, 2,5-Diäthylstyrol, 2,6-Diäthylstyrol, o-Propylstyrol, m-Propylstyrol, p-Propylstyrol, o-Isopropylstyrol, m-Isopropylstyrol, p-Isopropylstyrol, o-Butylstyrol, m-Butylstyrol, p-Butylstyrol, o-Isobutylstyrol, m-Isobutylstyrol, p-Isobutylstyrol, sek.-Butylstyrol, m-sek.-Butylstyrol, p-sek.-Butylstyrol, o-tert.-Butylstyrol, m-tert.-Butylstyrol, p-tert.-Butylstyrol, p-Bromstyrol, p-Chlorstyrol, 2,4-Dibromstyrol, 2,4-Dichlorstyrol, 2,4,6-Trichlorstyrol.

Besonders bevorzugt werden als Vinylverbindungen Vinylaromaten der Formel XVII



Formel XVII,

in der R²⁶ ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest und R²⁷ ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1-3 Kohlenstoff-Atomen oder den Rest



bedeutet, in dem R²⁸ unabhängig die gleiche Bedeutung wie R²⁶ haben kann, beispielsweise Styrol und α -Methylstyrol.

Zur Herstellung der Polymere oder Polymergemische (A) aus den Komponenten (A1), (A2) und (A3) sind die Stoffmengenverhältnisse zwischen Epoxid-, cyclischen Carbonat-, Amino- und Phenol-Gruppen-haltigen Verbindungen so zu wählen, daß der vollständige Einbau der Phenol-, Carbonat- und Epoxidgruppen gewährleistet ist. Dieses Reaktionsfolge kann schrittweise aufbauend auf Verbindungen (A1) erfolgen oder auch so durchgeführt werden, daß beispielsweise Verbindungen (A2) in Abmischung mit Verbindungen (A3) mit den Verbindungen (A1) in Reaktion gebracht werden. Die Umsetzung wird im allgemeinen so lange vorgenommen, bis eine konstante oder die theoretische Aminzahl erreicht ist. Reaktionen von Verbindungen (A1), (A2) und (A3) werden dabei in den erforderlichen stöchiometrischen Mengenverhältnissen bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise 40 bis 300 °C, vorzugsweise 50 bis 250 °C, besonders bevorzugt zwischen 80 und 200 °C, durchgeführt, wobei gegebenenfalls mit Hilfe von Lösungsmitteln und/oder Katalysatoren gearbeitet werden kann. Es ist darauf zu achten, daß keine Gelierung eintritt. Es können alle Amine gleichzeitig mit den Epoxidgruppen und/oder Carbonatgruppen umgesetzt oder es kann stufenweise vorgegangen werden. Es können so auch Gemische aus verschiedenen Epoxid-Amin-Addukten und/oder Carbonat-Amin-Addukten erhalten werden. Die Reaktion mit den Aminen beginnt schon bei Raumtemperatur und ist im allgemeinen exotherm. Um eine vollständige Umsetzung zu erreichen, ist es in der Regel notwendig, die Temperatur zeitweise auf Werte zwischen 40 und 250 °C zu erhöhen. Während für die Umsetzung primärer Aminogruppen mit den 2-Oxo-1,3-dioxolan-(Carbonat)-Gruppen im allgemeinen kein Katalysator erforderlich ist, ist eine Katalyse für die Reaktion der

reaktionsträgeren sekundären Aminogruppen zweckmäßig. Geeignete Katalysatoren hierfür sind stark basische Verbindungen, wie quartäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Alkyl-, Aryl- und/oder Benzylammoniumhydroxide und -carbonate. Spezielle Vertreter für quartäre Ammoniumverbindungen sind hier (C₁₆-C₂₂)-Alkylbenzyltrimethylammoniumhydroxid, Benzyltrimethylammoniumhydroxid und Tetrabutylammoniumhydroxid. Bevorzugt sind als Katalysatoren stark basische Amine, beispielsweise Diazabicyclooctan (DABCO) und Guanidin. Weiterhin sind hier auch sogenannte supranukleophile Katalysatoren, beispielsweise 4-Pyrrolidinylpyridin, Poly-(N,N-dialkylaminopyridin) geeignet (vgl. hierzu R. A. Vaidya et al. in Polymer Preprints, Bd. 2 (1986), S. 101 - 102).

Optional kann zur Herstellung der erfindungsgemäßen Harzsysteme mit Zusatz von Lösungsmitteln gearbeitet werden, die nach Beendigung der Harzsynthesen im Vakuum entfernt werden können, beispielsweise mit Glykoläthern wie Äthylenglykolen, Propylenglykolen, Butylenglykolen, beispielsweise Methylglykol, Äthylglykol, Butylglykol, Methylidiglykol, Äthylidiglykol, Butylidiglykol, Methyltriglykol, Äthyltriglykol, Butyltriglykol, Methyltetraglykol, Äthyltetraglykol, Butyltetraglykol, ®Polyglykol M-250 (eingetragenes Warenzeichen der Fa. Hoechst AG für Polyäthylenglykolmonomethyläther, molare Masse 260 bis 275 g/mol, OH-Zahl 204 bis 215 mg/g), ®Polyglykol M-350 (molare Masse 335 bis 365 g/mol, OH-Zahl 154 bis 167 mg/g), 2-n-Propoxyäthanol, 2-(1-Methyläthoxy)-äthanol, 2-n-Butoxyäthanol, 2,5,8,11-Tetraoxadodecan, 1-Methoxy-2-propanol, 1-Äthoxy-2-propanol, Tripropylenglykolmonomethyläther, Propylenglykolmethyläther, Dipropylenglykolmethyläther, Tripropylenglykolmethyläther, Propylenglykol-n-butyläther, Dipropylenglykol-n-butyläther, Tripropylenglykol-n-butyläther und Propylenglykolphenyläther.

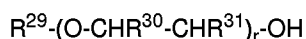
Die Polymere (B) enthalten mindestens eine hydrophile Teilstruktur, die im vorliegenden pH-Bereich nichtionisch ist. Beispiele solcher Polymere (B) sind Addukte von Hydroxyverbindungen an Epoxidgruppen-haltige Harze mit vorzugsweise endständigen Epoxidgruppen aus den Gruppen Polyglycidyläther und Polyglycidylester.

Als Epoxidgruppen-haltige Harze werden vorzugsweise Polymere mit endständigen Epoxidgruppen aus den Gruppen Polyglycidyläther und Polyglycidylester eingesetzt.

Als Hydroxyverbindungen werden organische Verbindungen, die mindestens eine Hydroxylgruppe enthalten, einzeln oder als Mischungen eingesetzt. Bevorzugt werden Mono-, Bis- oder Tris-Hydroxyverbindungen verwendet, besonders bevorzugt Monohydroxyverbindungen.

Unter Monohydroxyverbindungen werden erfindungsgemäß Monoalkohole und monoverätherte Polyoxyalkylen-Glykole verstanden. Als Monoalkohole sind vorzugsweise Alkan- oder Cycloalkan-Monoalkohole, insbesondere (C₈ bis C₃₂)-Alkohole und deren Isomere, beispielsweise 2-Äthylhexanol, Octanol, Nonanol, Decanol, Dodecanol, ferner Stearyl-, Cetyl-, Ceryl-, Myricylalkohol, ®TCD-Alkohol M (eingetragenes Warenzeichen der Fa. Hoechst AG, molare Masse 166 g/mol, OH-Zahl 327 mg/g), Wollwachsalkohole, Cholesterole, Borneole, Isoborneole und Tallölfettalkohole einsetzbar. Optional können zur Modifizierung der Eigenschaften auch (C₁-C₆)-Alkohole mit Alkan- und Cycloalkanketten in Massenanteilen von 0 bis 95 % eingesetzt werden, bezogen auf die Summe der Massen der Monohydroxyverbindungen, beispielsweise Butanol, Hexanol, Cyclohexanol und/oder deren Mischungen.

Als monoverätherte Polyoxyalkylen-Glykole werden vorzugsweise Verbindungen der allgemeinen Formel XVIII



Formel XVIII

eingesetzt. In dieser Formel steht R²⁹ für einen Alkyl-, Cycloalkyl, oder Phenylrest, vorzugsweise für einen Alkylrest mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R³⁰ und R³¹ stehen für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und r bedeutet 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4. Als Beispiele derartiger Verbindungen seien genannt: Methylglykol, Äthylglykol, Butylglykol, Methylidiglykol, Äthylidiglykol, Butylidiglykol, Methyltriglykol, Äthyltriglykol, Butyltriglykol, Methyltetraglykol, Äthyltetraglykol, Butyltetraglykol, ®Polyglykol M-250 (molare Masse 260 bis 275 g/mol, OH-Zahl 204 bis 215 mg/g), ®Polyglykol M-350 (molare Masse 335 bis 265 g/mol, OH-Zahl 154 bis 167 mg/g), Propylenglykolmethyläther, Dipropylenglykolmethyläther, Tripropylenglykolmethyläther, Propylenglykol-n-butyläther, Dipropylenglykol-n-butyläther, Tripropylenglykol-n-butyläther und Propylenglykolphenyläther.

Die Herstellung der Polymere (B) erfolgt in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von Epoxidgruppen enthaltenden Harzen mit Hydroxylverbindungen in Gegenwart von Katalysatoren, beispielsweise Lewis-Säuren (gemäß EP-A 0 272 595), Imidazolen (Macromolecules, 1989, 22, 99), cyclischen quartären Ammoniumverbindungen (US-A 5 019 639), Zinnverbindungen (EP-A 0 498 504) oder Erdalkaliperchloraten (Polymer Bulletin 1989, 22, S. 221-226).

Die Mischungen der Polymere (A) und (B) können aus den separat gebildeten Polymeren hergestellt werden, wobei gegebenenfalls vorher in Wasser neutralisiert oder teilneutralisiert wird, (A) und (B) vereinigt werden und gegebenenfalls ein wasserunlösliches Polymer (C) in Form von Latexteilchen hergestellt wird durch Emulsionspolymerisation von äthylenisch ungesättigten Verbindungen in Gegenwart der gegebenenfalls neutralisierten oder teilneutralisierten Polymere (A) und (B).

In einer bevorzugten Verfahrensvariante wird das Aminogruppen-haltige Polymer (A) in Gegenwart von mindestens einem nichtionischen wasserverdünnbaren Polymer (B) hergestellt.

Als Neutralisationsmittel für die erfindungsgemäße Polymermischung aus (A) und (B) kommen sowohl organische Säuren, beispielsweise Ameisensäure, Dimethyloolpropionsäure, Essigsäure, Glykolsäure, Gluconsäure, Hydroxyessigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Milchsäure, Valeriansäure, Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargon-

säure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, und Stearinsäure, bevorzugt Ameisensäure, Essigsäure und Milchsäure, als auch anorganische Säuren, beispielsweise Phosphorsäure, Schwefelsäure, Borsäure und Chlorwasserstoffsäure in Frage. Der Neutralisationsgrad liegt im allgemeinen zwischen 5 und 120 %, vorzugsweise 10 und 90 %, bezogen auf die vorhandenen Aminogruppen.

5 Erfindungsgemäß enthalten die Kunstharzmischungen neben den Polymerharzen (A) und (B) optional auch Polymerharze (C). Die Herstellung der Polymerharze (C) erfolgt über Emulsionspolymerisation in Gegenwart von zumindest telneutralisiertem Polymerharzen (A) und Polymerharzen (B). Die Harze (A) und (B) sollen in einer Menge vorhanden sein, die geeignet ist, um die erwünschten Emulgier- und Stabilisierereffekte herbeizuführen. Dabei sollte sowohl aus wirtschaftlichen Gründen als auch aus Gründen der Beeinflussung der anwendungstechnischen Eigenschaften, bei-
 10 spielsweise Wasserfestigkeit, Wiederanlösbarkeit und Trocknungsgeschwindigkeit, der herzustellenden Emulsionspolymerisate der Anteil der Harze (A) und (B) weder zu hoch noch zu gering sein. Es wird deshalb ein Massenanteil im Feststoff an Polymeren (A) und (B) zusammen von 4 bis 40 %, insbesondere 8 bis 20 % bevorzugt. Sehr gute Rheologie-kontrollierte Dispersionen (RC-Dispersionen) werden so auch noch erhalten, wenn die Summe der Massenanteile der Harze A und B weniger als 20 %, vorzugsweise weniger als 15 % der Summe der Massen von (A), (B) und (C) aus-
 15 macht.

Verfahren zur Emulsionspolymerisation sind dem Fachmann bekannt. Üblicherweise zeichnen sie sich dadurch aus, daß in wäßriger Phase in Gegenwart von Radikalstartern und Emulgatoren, Schutzkolloiden oder anderen Stabi-
 20 lisatoren eine radikalische Polymerisation von äthylenisch ungesättigten Monomeren durchgeführt wird. Die genannten Komponenten können auf verschiedene Weise in die Emulsionspolymerisation eingebracht werden. Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Polymerharze (A) in Emulsionspolymerisationen als Stabilisatoren kann aufgrund der guten Emulgierleistung dieser Polymeren auf die Gegenwart von niedermolekularen Tensiden und auf Schutzkolloide verzich-
 25 tet werden. Die wäßrige Phase wird üblicherweise zum größten Teil vorgelegt, wobei eine anteilige Zugabe von Wasser während der Reaktion in Form einer Radikalstarterlösung oder Monomerpräemulsion möglich ist. Stabilisatoren können vollständig oder teilweise vorgelegt und der Rest während der Polymerisation zudosiert werden. Die Monomere
 30 können vollständig vorgelegt werden oder in reiner Form oder als Prä-Emulsion in Wasser zudosiert werden. Der Radikalstarter wird meistens teilweise vorgelegt und teilweise als wäßrige Lösung zudosiert. Als Vorlage wird die Mischung bezeichnet, die vor Einstellung der Reaktionstemperatur von üblicherweise 20 bis 99 °C in den Reaktor eingebracht wird. Die Polymerisation wird meistens durch thermische Zersetzung der Radikalstarter oder durch Redoxsysteme ein-
 geleitet und kann als beendet angesehen werden, wenn der größte Teil der durch radikalische Kettenreaktion umsetz-
 35 baren Monomeren abreagiert ist (zwischen 20 und 99 °C). Üblicherweise bleibt bei diesem Verfahren ein Massenanteil von zirka 0,001 bis 0,1 % an Restmonomeren zurück. Weitere Verfahren bzw. Verfahrensvarianten werden ausführlich geschildert beispielsweise in Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim (1980), Band 19, Seiten 132 ff. sowie in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 6, Wiley & Sons, New York 1986, Seiten 1 bis 51.

Das Polymer (C) der Dispersion wird durch Monomere erzeugt, die wenigstens zu einem erheblichen Teil in Was-
 40 ser schwerlöslich sind und auch bei Änderung des pH-Wertes schwerlöslich bleiben. Als schwerlöslich werden Stoffe bezeichnet, deren gelöste-Massenanteil weniger als 10 %, insbesondere weniger als 5 % bei 25 °C beträgt. Der Anteil der schwerlöslichen Monomeren muß wenigstens so groß sein, daß das entstehende Emulsionspolymerisat unter den Polymerisationsbedingungen in der Wasserphase unlöslich ist und in Form dispergierter Teilchen vorliegt. Im Sinne der
 45 Erfindung werden vorzugsweise solche Mischungen verwendet, die einen Massenanteil von mindestens 70% und insbesondere mindestens 90 % von schwerlöslichen Monomeren aufweisen.

Geeignete Monomere enthalten mindestens eine äthylenisch ungesättigte Gruppe. Die Begriffe äthylenisch unge-
 50 sättigt, vinylich ungesättigt und α,β -ungesättigt werden synonym verwendet. Dem Fachmann ist bekannt, daß derartige Monomere sich unter den Bedingungen der Emulsionspolymerisation in einem wäßrigen Medium zu Polymeren verbinden lassen. Dazu zählen beispielsweise Vinylverbindungen, Styrole und Acrylate sowie deren Derivate. Zu den geeigneten Vinylverbindungen zählen beispielsweise Vinylchlorid sowie Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylester der Versätsäure aber auch Vinylfettsäureester wie Vinyllaurat. Geeignete Styrolverbindungen sind Styrol, Vinyltoluol, α -Methylstyrol, Äthylstyrol, iso-Propylstyrol, tert.-Butylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, Diäthylstyrol, o-Methyl-p-
 55 iso-propylstyrol, Halogenstyrole wie Chlorstyrol, Fluorstyrol und Jodstyrol, 2,4-Dicyanostyrol, Hydroxystyrol, Nitrostyrol, Aminostyrol und Phenystyrol. Bevorzugt sind insbesondere Styrol, Vinyltoluol und α -Methylstyrol. Als geeignete Acrylate seien beispielhaft Acrylsäure-, Methacrylsäure- und Crotonsäure-Ester genannt, beispielsweise auch Ester, die Hydroxyfunktionen enthalten, wie Hydroxyäthylacrylat und Hydroxyäthylmethacrylat. Bei der Emulsionspolymerisation können selbstverständlich auch Mischungen derartiger äthylenisch ungesättigter Monomere polymerisiert werden, soweit sie sich zur Copolymerisation eignen. Um Dispersionen mit Glasübergangstemperaturen von über 75 °C zu erhalten, wird bevorzugt von Styrol, Styrolderivaten und/oder Methacrylaten ausgegangen.

Geeignete Initiatoren sind üblicherweise wasserlösliche radikalbildende Verbindungen, beispielsweise Wasserstoffperoxid, Peressigsäure, Perbenzoesäure sowie Peroxodisulfate, beispielsweise Kalium- oder Ammoniumperoxodisulfat, Perphosphate, Peroxycarbonate und Hydroperoxide, wie tert.-Butylhydroperoxid. Geeignete Redoxkatalysatorsysteme sind beispielsweise Natriumpersulfat/Natriumformaldehydsulfoxylat, Cumolhydroper-

oxid/Natriummetabisulfit, Wasserstoffperoxid/Ascorbinsäure und Schwefeldioxid/Ammoniumpersulfat. Geeignet sind auch Azo-Verbindungen, wie 4,4-Azo-bis-(cyanopentansäure). Die Initiatoren werden in üblichen katalytisch wirksamen Konzentrationen verwendet. Diese liegen im allgemeinen bei Massenanteilen zwischen 0,01 und 4,0 %, bezogen auf die Masse der Dispersion.

5 In besonderen Ausführungsformen können weitere für die Emulsionspolymerisation übliche Komponenten verwendet werden. Dies sind beispielsweise Beschleuniger, Puffer und beliebige andere Bestandteile, die neben den erfindungsgemäßen Polymeren in der Emulsionspolymerisationsreaktionsmischung verwendet werden können und aus dem Stand der Technik zu Emulsionspolymerisationsverfahren bekannt sind.

10 Diese erfindungsgemäßen Dispersionen aus den Polymeren (A), (B) und (C) in den beschriebenen Kombinationen weisen ein ausgezeichnetes drucktechnisches Verhalten, eine gute Lagerstabilität, guten Glanz sowie eine hervorragende Deinkbarkeit auf.

Die erfindungsgemäßen Kunstharz-Systeme eignen sich hervorragend für Überdrucklacke zum Bedrucken von Papier, Pappe, Kartonagen und dergleichen, beispielsweise mit dem Farbwerk einer Bogen- oder Rollenoffsetmaschine, aus Feuchtwerken, separaten Lackieraggregaten von Bogen- oder Rollenoffset-Druckmaschinen, Bogenlackiermaschinen, Tief- und Flexodruckmaschinen. Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Harzlösungen (Polymere (A) und gegebenenfalls (B) sowie Polymere (D) und gegebenenfalls (B)) und Dispersionen (Polymere (A), gegebenenfalls (B) und (C) sowie Polymere (D) und (C) und gegebenenfalls (B)) als Bindemittelträger für Überdrucklacke beträgt deren Feststoff-Massenanteil im allgemeinen 20 bis 75 %, vorzugsweise 30 bis 60 %. Diese Lacke enthalten Massenanteile von 1 bis 70 % der erfindungsgemäßen Dispersionen und/oder 1 bis 40 % erfindungsgemäße Festharze sowie 0 bis 60 % Glykole oder Glykolläther, 0 bis 30 % Netzmittel, 0 bis 35 % Neutralisationsmittel (Säuren), 0 bis 30 % natürliche und/oder synthetische Wachse, 0 bis 2,5 % Entschäumer und 0 bis 80 % Wasser sowie gegebenenfalls bis zu 20 % Pigmente, wobei transluzente Pigmente und Effektpigmente bevorzugt werden. Zur Einarbeitung von Zusätzen wie Farbstoffen und Verlaufsmitteln in die Lösungen und/oder Dispersionen und/oder deren Mischungen und/oder deren Verdünnungen sind die allgemein üblichen Mahl-, Misch-, Knet- und Anreibegeräte optional in Gegenwart üblicher Dispergierhilfsmittel einsetzbar.

Die Herstellung geeigneter, erfindungsgemäß verwendbarer Harze sowie die Herstellung stabiler Polymerdispersionen durch Emulsionspolymerisation sowie deren Verwendung in Drucklacken wird durch nachfolgende Beispiele erläutert.

30 Beispiele

Angaben von Teilen und Gehalten in der Einheit "%" (Prozent) in den Beispielen bedeuten Massenanteile, soweit nicht anders angegeben. Alle Reaktionen werden unter Schutzgas (N₂) durchgeführt.

35 Beispiel 1: Epoxid/Epoxid-Amin - System

Handelsüblicher Polyglycidyläther auf Basis Bisphenol A mit einem Epoxidgruppengehalt von 5200 bis 5600 mmol/kg (Epoxidäquivalentgewicht von ca. 180 bis 192 g/mol, [®]Beckopox EP 140, eingetragenes Warenzeichen der Fa. Hoechst AG, 59 g) wird mit Methylnetraäthylenglykol (molare Masse 208 g/mol, Siedebereich 280 bis 350 °C, 67 g) und handelsüblichem [®]Anchor 1040 (Amin-Bortrifluorid-Addukt, eingetragenes Warenzeichen der Fa. Anchor, 250 mg) bei 150 °C gehalten. Sobald ein Massengehalt an Epoxid-Sauerstoffatomen ("Epoxidzahl") von kleiner als 4 g/100 g erreicht ist, werden nacheinander handelsübliches [®]Genamin SH 100 (Stearylamin, eingetragenes Warenzeichen der Fa. Hoechst AG, 27 g), N,N-Dimethylaminopropylamin (21 g) und handelsübliches Bisphenol A (95 g) zur Harzmasse gegeben und anschließend handelsüblicher Polyglycidyläther auf Basis Bisphenol A mit einem Epoxidgruppengehalt von 5200 bis 5600 mmol/kg ([®]Beckopox EP 140, 231 g) so langsam dosiert, daß keine Gelierung eintritt. Man erhält ein Kunstharzsystem mit einer Aminzahl von 50 mg/g, einer gewichtsmittleren molaren Masse M_w von 8500 g/mol und einer Glasübergangstemperatur T_g von 46 °C.

Beispiel 2:

50 Handelsüblicher Polyglycidyläther auf Basis Bisphenol A mit einem Epoxidgruppengehalt von 5200 bis 5600 mmol/kg (Epoxidäquivalentgewicht von ca. 180 bis 192 g/mol, Beckopox EP 140, 66 g) wird mit Methylnetraäthylenglykol (28 g), Butyldiglykol (29 g) und Katalysator [®]Anchor 1040 (500 mg) bei 150 °C gehalten. Sobald ein Epoxidzahl von kleiner als 4 g/100 g erreicht ist, werden nacheinander Bisphenol A (95 g), [®]Genamin SH 100 (27 g) und N,N-Dimethylaminopropylamin (21 g) zur Harzmasse gegeben und anschließend handelsüblicher Polyglycidyläther auf Basis Bisphenol A mit einem Epoxidgruppengehalt von 5200 bis 5600 mmol/kg (Epoxidäquivalentgewicht von ca. 180 bis 192 g/mol, Beckopox EP 140, 231 g) dosiert. Man erhält ein Kunstharzsystem mit einer Aminzahl von 64 mg/g, einer gewichtsmittleren molaren Masse M_w von 8700 g/mol und einer Glasübergangstemperatur T_g von 48 °C.

Beispiel 3:

Handelsüblicher Polyglycidyläther auf Basis Bisphenol A mit einem Epoxidgruppengehalt von 5200 bis 5600 mmol/kg (Beckopox EP 140, 67 g) wird mit Methyltetraäthylenglykol (25 g), Butyldiglykol (31 g) und Katalysator Anchor 1040 (380 mg) bei 150 °C gehalten. Sobald eine Epoxidzahl von kleiner als 4 g/100 g erreicht ist, werden nacheinander Bisphenol A (96 g), Cyclohexylamin (10 g) und N,N-Dimethylaminopropylamin (22 g) zur Harzmasse gegeben und anschließend handelsüblicher Polyglycidyläther auf Basis Bisphenol A mit einem Epoxidgruppengehalt von 5200 bis 5600 mmol/kg (Beckopox EP 140, 231 g) dosiert. Man erhält ein Kunstharzsystem mit einer Aminzahl von 74 mg/g, einer gewichtsmittleren molaren Masse M_w von 8800 g/mol und einer Glasübergangstemperatur T_g von 67 °C.

Beispiel 4:

Das Kunstharzsystem aus Beispiel 1 (100 g) wird in der Hitze mit Milchsäure (90%ig, 10 g) und Wasser (60 g) direkt oder invers vermennt und mit weiterem Wasser (117 g) verdünnt. Man erhält so eine Glanzpaste mit einer Viskosität von 520 mPa · s (Ubbelohde), einem pH-Wert von 3,8 und einem Feststoffgehalt von 34 % (3 Std./100°C).

Beispiel 5:

Eine Lösung des Kunstharzsystems aus Beispiel 3 (48 g) mit Milchsäure (90%ig, 3,3 g) in Wasser (95 g) wird auf 90 °C erhitzt. Nun wird über einen Zeitraum von 3 bis 4 Stunden Styrol (391 g) und parallel dazu Ascorbinsäure (6 g) in Wasser (616 g) und tert.-Butylhydroperoxid (4 g) dosiert. Man erhält so, nach Filtration über 30 µm Filter, eine feinteilige Dispersion mit einem Festkörper-Massenanteil von 35 % (bestimmt durch Trocknung; 3 Std., 100 °C), einem pH-Wert von 3,7 und einer Viskosität (Ubbelohde) von 480 mPa · s.

Beispiel 6:

Die Glanzpaste aus Beispiel 4 (30 g) wird mit Dispersion aus Beispiel 5 (59 g) homogen gemischt. Nach Zugabe von Wasser (8 g) erhält man einen Überdrucklack mit einem Festkörper-Massenanteil von 33% und einer Auslaufzeit von ca. 60 s im 4 mm-DIN-Becher bei 23 °C.

Beispiel 7:

Ein Druckerzeugnis wird unter Verwendung von Schmelzdruckfarben gemäß der DE-A 25 34 845 hergestellt und anschließend mit einem Überdrucklack gemäß Beispiel 6 überzogen. Zwei bedruckte Seiten (DIN A4) werden mit der Druckseite aufeinandergelegt und mit einem Messing-Gewichtsstück von 1 kg Masse auf einer Fläche mit ca. 5 cm Durchmesser belastet und 5 Stunden bei 90 °C belassen. Nach Erkalten ließen sich die beiden Blätter ohne weiteres voneinander lösen.

Beispiel 8:

Das Verfahren von Beispiel 7 wurde mit einem Druckerzeugnis wiederholt, das mit einer Schmelzdruckfarbe gemäß der DE-A 42 05 713 bedruckt war. Dabei wurde ein Bindemittel aus einer Mischung von Stearylalkohol (50 Teilen) und einem hydroxylgruppenhaltigen Acrylatharz (50 Teile, [®]Macrynal SM 510, eingetragenes Warenzeichen der Hoechst AG) verwendet. Zwei mit der Druckseite aufeinandergelegte DIN-A 4-Blätter zeigten nach der oben beschriebenen Testmethode ebenfalls kein Blocken.

Beispiel 9:

In 170 °C temperiertes N-Methylpyrrolidon (23 g) wird unter Rühren ein Monomergemisch bestehend aus Acrylsäure (36 g), Styrol (27 g) und α -Methylstyrol (31 g) sowie parallel dazu Cumolhydroperoxid (1,4 g) über ca. 5 Stunden dosiert und eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abtrennung von N-Methylpyrrolidon im Vakuum bei 230 °C erhält man ein Festharz mit einer Säurezahl von 243 mg/g, einer Glasübergangstemperatur T_g von 141 °C und einer molaren Masse M_w von 13 kg/mol. Versetzt man das noch flüssige Polymer vor dem Erstarren mit 1-Methoxy-2-propanol (11,5 g) und Essigsäure (100 %, 9,4 g) und trägt diese Masse in Wasser (143 g) / Ammoniak (25 %ig, 36 g) ein, wird eine Harzlösung mit 33,5 % Festkörper-Massenanteil, einem pH von 9,1 und einer Viskosität von 1521 mPa · s (Ubbelohde) erhalten.

Beispiel 10:

Eine mit Wasser auf einen Festkörpergehalt von 25 % verdünnte Harzlösung aus Beispiel 9 wird unter Stickstoff auf 90 °C erhitzt (600 g). Nach Erreichen von 90 °C wird Styrol (10 g) und parallel dazu Ammoniumperoxodisulfat (0,4 g) in Wasser (5 g) hinzugefügt und 20 Minuten bei 90 °C gerührt. Nun wird innerhalb von ca. 3 Stunden eine Dosierung von Styrol (440 g) und parallel dazu eine Dosierung von Ammoniumperoxodisulfat (2 g) in Wasser (200 g) durchgeführt. Man läßt ca. 1 Stunde nachreagieren, gegebenenfalls unter Zugabe eines Redoxsystems, kühlt ab und erhält so eine stuppenfreie Dispersion mit einem Festkörpergehalt von ca. 47,8 %, einem pH von 8,7 und einer Viskosität von ca. 1.230 mPa · s (Ubbelohde).

Beispiel 11:

Ein Druckerzeugnis wird unter Verwendung von Schmelzdruckfarben gemäß der DE-A 25 34 845 hergestellt und anschließend mit einer Überdruckdispersion gemäß Beispiel 10 überzogen. Zwei bedruckte Seiten (DIN A4) werden mit der Druckseite aufeinandergelegt und mit einem Messing-Gewichtsstück von 1 kg Masse auf einer Fläche mit ca. 5 cm Durchmesser belastet und 5 Stunden bei 90 °C belassen. Nach Erkalten ließen sich die beiden Blätter ohne weiteres voneinander lösen.

Beispiel 12:

Das Verfahren von Beispiel 11 wurde mit einem Druckerzeugnis wiederholt, das mit einer Schmelzdruckfarbe gemäß der DE-A 42 05 713 bedruckt war. Dabei wurde ein Bindemittel aus einer Mischung von Stearylalkohol (50 Teilen) und einem hydroxylgruppenhaltigen Acrylatharz (50 Teile, [®]Macrynal SM 510, eingetragenes Warenzeichen der Hoechst AG) verwendet. Zwei mit der Druckseite aufeinandergelegte DIN-A 4-Blätter zeigten nach der oben beschriebenen Testmethode ebenfalls kein Blocken.

Beispiel 13:

Es wurde ein Glanz-Überdruckfirnis aus einem handelsüblichen Maleinsäuremodifizierten Kolophoniumharz (Alresat[®] KM 379 der Fa. Hoechst AG) und einem handelsüblichen Sojaöl-modifizierten Alkydharz (63 % Ölgehalt, 25 % Phthalsäureanhydrid, Alftalat[®] AS 632 der Fa. Hoechst AG) hergestellt:

	Massenanteil (%)
Alresat KM 379	33,5
Alftalat AS 632	5,4
Holzöl, roh	18,1
Safloröl	10,0
Die angegebenen Stoffe werden bei 240 °C während 30 Minuten verkocht. Nach Abkühlen wird verdünnt mit	
[®] Somentor 33	33,0
[®] Somentor 33 ist ein eingetragenes Warenzeichen der Esso AG, Hamburg (Mineralöl, Siedebereich 205 bis 250 °C, Anilinpunkt 65 °C).	
Meßwerte:	
Viskosität bei 20 °C (Rotationsviskosimeter, Platte/Kegel)	110 dPa · s
Tackwert (Tack-o-Scope) 30 °C	140
Tackmaximum	220
Maximum erreicht nach	1 min

Beispiel 14:

Es wurde ein Glanz-Überdruckfirnis aus einem handelsüblichen Phenolharzmodifizierten Kolophoniumharz (Albertol® KP 351 der Fa. Hoechst AG) und einem handelsüblichen Ricinenöl-modifizierten Alkydharz (68% Ölgehalt, Alftalat® AR 680 der Fa. Hoechst AG) hergestellt:

		Massenanteile
10	Albertol KP 351	30,0
	Alftalat AR 680,	10,0
	Safloröl	28,0
	PKWF 4/7*	30,8
15	Die Komponenten werden bei 18°C innerhalb von 45 Minuten gelöst, dann werden	
20	Kobalt-Oktoat	0,2
	Zirkonium-Oktoat	1,0
	zugefügt.	
	Viskosität bei 20 °C (Rotationsviskosimeter / Platte-Kegel)	125 dPa • s
25	Zügigkeit/30 °C	
	Tack-o-Scope	
	V = 50 m/min	70
	V = 200 m/min	110
30		V = 350 m/min
		130

* PKWF 4/7 :Mineralöl, Siedebereich 240 bis 270 °C, Anilinpunkt 72 °C, Fa. Johann Haltermann,Hamburg

Beispiel 15:

Ein Druckerzeugnis wird unter Verwendung von Schmelzdruckfarben gemäß der DE-A 25 34 845 hergestellt und anschließend mit einem Überdrucklack gemäß Beispiel 13 überzogen. Zwei bedruckte Seiten (DIN A4) werden mit der Druckseite aufeinandergelegt und mit einem Messing-Gewichtsstück von 1 kg Masse auf einer Fläche mit ca. 5 cm Durchmesser belastet und 5 Stunden bei 90 °C belassen. Nach Erkalten ließen sich die beiden Blätter ohne weiteres voneinander lösen.

Beispiel 16:

Das Verfahren von Beispiel 15 wurde mit einem Druckerzeugnis wiederholt, das mit einer Schmelzdruckfarbe gemäß der DE-A 42 05 713 bedruckt war. Dabei wurde ein Bindemittel aus einer Mischung von Stearylalkohol (50 Teilen) und einem hydroxylgruppenhaltigen Acrylatharz (50 Teile, ®Macrynal SM 510, eingetragenes Warenzeichen der Hoechst AG) verwendet. Als Überdrucklack dient das Produkt von Beispiel 14. Zwei mit der Druckseite aufeinandergelegte DIN-A 4-Blätter zeigten nach der oben beschriebenen Testmethode ebenfalls kein Blocken.

Patentansprüche

1. Beschichtung in Druckerzeugnissen aus mindestens zwei Schichten mit voneinander verschiedener Zusammensetzung, wobei die Erweichungstemperatur der Deckschicht und gegebenenfalls der weiteren Deckschichten mindestens 60 °C beträgt und mindestens um 10 °C höher ist als die der Basisschicht, die Basisschicht ein filmbildendes Material (a), ein im festen Zustand kristallines Material (b) mit einem Erweichungspunkt über 40 °C, das in fluidem Zustand das Material (a) zu lösen vermag, und farbgebende Pigmente oder Farbstoffe enthält, die Deckschicht durch Filmbildung aus einer Dispersion eines ionisch oder nichtionisch stabilisierten Bindemittels in einem wäßrigen Medium entsteht, wobei die Deckschicht durch das Material (b) der Basisschicht weder gelöst

noch weichgemacht wird, transparent ist und eine durchschnittliche Lichtabsorption im sichtbaren Bereich von unter 10 % aufweist.

- 5 2. Beschichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Erweichungstemperatur der Deckschicht und gegebenenfalls der weiteren Deckschichten mindestens 80 °C beträgt.
3. Beschichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Erweichungstemperatur der Deckschicht und gegebenenfalls der weiteren Deckschichten mindestens um 20 °C höher ist als die der Basisschicht.
- 10 4. Beschichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht eine durchschnittliche Lichtabsorption im sichtbaren Bereich von unter 10 % aufweist.
- 15 5. Beschichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Erweichungstemperatur der Deckschicht durch den Kontakt mit Stoffen, die in den darunterliegenden Schichten enthalten sind, auf eine Temperatur nicht unterhalb von 70 °C abgesenkt wird.
- 20 6. Beschichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht farbgebende Pigmente oder Farbstoffe in einer solchen Menge enthält, daß die Lichtabsorption der Deckschicht nicht über 10 % im sichtbaren Bereich ansteigt.
- 25 7. Verfahren zum Herstellen einer Beschichtung in Druckerzeugnissen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im ersten Schritt auf die zu bedruckenden Teile der Oberfläche des Substrats ein Beschichtungsmittel aufgebracht wird, das farbgebende Pigmente oder Farbstoffe und ein filmbildendes Material (a) enthält sowie ein Material (b) mit einem Erweichungspunkt über 40 °C, das in fluidem Zustand das Material (a) zu lösen vermag, daß die
30 Bildung des Basisschicht-Filmes im zweiten Schritt durch Abkühlen des Beschichtungsmittels des ersten Schrittes bewirkt wird, wobei das Material (b) und das filmbildende Material (a) entmischen und das Material (b) mindestens zum überwiegenden Teil in den kristallinen Zustand übergeht, daß im dritten Schritt mindestens auf die gesamte bedruckte Oberfläche eine Dispersion einer ionisch oder nichtionisch stabilisierten filmbildenden Komponente in Wasser aufgebracht wird und daß in einem vierten Schritt unter Entfernen des Wassers die Bildung eines Deckschicht-Filmes aus der Beschichtungsmittelzusammensetzung des dritten Schrittes bewirkt wird, wobei der im vierten Schritt gebildete Deckschicht-Film transparent ist und eine durchschnittliche Lichtabsorption im sichtbaren Bereich von unter 10 % aufweist.
- 35 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmittel des dritten Schrittes eine Dispersion einer kationisch stabilisierten filmbildenden Komponente in Wasser ist.
9. Druckerzeugnisse, herstellbar nach dem Verfahren gemäß Anspruch 7.
- 40 10. Beschichtung in Druckerzeugnissen, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung mindestens zwei Schichten mit voneinander verschiedener Zusammensetzung aufweist, wobei die Erweichungstemperatur der Deckschicht und gegebenenfalls der weiteren Deckschichten mindestens 60 °C beträgt und mindestens um 10 °C höher ist als die der Basisschicht.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 11 5229

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	DE 34 47 713 A (SAKATA SHOKAI LTD) 11.Juli 1985 * das ganze Dokument *	1	B41M7/00
A	EP 0 009 982 A (DAICEL LTD) 16.April 1980 * das ganze Dokument *	1	
D,A	DE 25 34 845 A (SCHERING AG) 10.Februar 1977 * das ganze Dokument *	1	
D,A	DE 42 05 713 A (SIEGWERK FARBENFABRIK KELLER D) 26.August 1993 * das ganze Dokument *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B41M
Recherchesort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
DEN HAAG	10.Januar 1997		Heywood, C
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 01.82 (P04C03)