

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-167399

(P2009-167399A)

(43) 公開日 平成21年7月30日(2009.7.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 83/10 (2006.01)	C O 8 L 83/10	4 J O O 2
C O 8 K 3/00 (2006.01)	C O 8 K 3/00	4 J O 3 8
C O 8 L 101/02 (2006.01)	C O 8 L 101/02	
C O 9 D 183/10 (2006.01)	C O 9 D 183/10	
C O 9 D 7/12 (2006.01)	C O 9 D 7/12	

審査請求 未請求 請求項の数 22 O L 外国語出願 (全 73 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-322303 (P2008-322303)	(71) 出願人	504037346
(22) 出願日	平成20年12月18日 (2008.12.18)		バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト
(31) 優先権主張番号	102007061871.0		Bayer Material Science AG
(32) 優先日	平成19年12月19日 (2007.12.19)		ドイツ連邦共和国デー－5 1 3 6 8 レーフ エルクーゼン
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100081422 弁理士 田中 光雄
		(74) 代理人	100101454 弁理士 山田 卓二
		(74) 代理人	100104592 弁理士 森住 憲一
		(74) 代理人	100083356 弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シラン修飾バインダー分散体

(57) 【要約】

【課題】本発明は、シロキサン含有量を有するシラン修飾ポリマーバインダーおよび無機ナノ粒子を含んでなる水性処方物、その製造方法および水性被覆組成物の製造のためのその使用に関する。

【解決手段】ヒドロキシル基を含有するポリオルガノシロキサンを含有し、特定の種類のシランで修飾されている水性コポリマーは、無機ナノ粒子との組み合わせで、優れた光沢および非常に低い曇り（曇り度）での著しく向上した耐引掻性を有する被覆物の製造に適していることを見出した。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) シラン修飾コポリマー a 1) およびヒドロキシ基を含有するポリオルガノシロキサン a 2)、

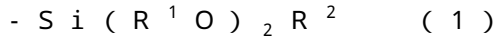
B) 分散体中での動的光散乱を用いて決定された、200nm未満の平均粒度(Z平均値)を有する、必要に応じて表面修飾された無機粒子、および

C) 水

を含んでなる水性処方物。

【請求項 2】

前記シラン修飾コポリマー a 1) は、一般式 (1) :



〔式中、

R^1 は $C_2 \sim C_8$ アルキル基であり、および

R^2 は (R^1O) または $C_1 \sim C_5$ アルキル基である〕

で示される基を含んでなる、請求項 1 に記載の水性処方物。

【請求項 3】

前記シラン修飾コポリマー a 1) は、

I) Ia) アルコール部分中に $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルおよび/またはビニル芳香族化合物および/またはビニルエステル、

Ib) ヒドロキシ官能性モノマー、および

IS1) 重合可能なシラン官能性モノマー

をビルダーモノマーとして含有するヒドロキシ官能性疎水性ポリマー、および

II) Iia) アルコール部分中に $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルおよび/またはビニル芳香族化合物および/またはビニルエステル、

Iib) ヒドロキシ官能性モノマー、および

Iic) 酸官能性モノマー

をビルダー成分として含有するヒドロキシ官能性親水性ポリマー

から製造されるコポリマーである、請求項 1 に記載の水性処方物。

【請求項 4】

前記シラン修飾コポリマー a 1) は、

I) Ia) アルコール部分中に $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルおよび/またはビニル芳香族化合物および/またはビニルエステル、および

Ib) ヒドロキシ官能性モノマー

をビルダーモノマーとして含有するヒドロキシ官能性疎水性ポリマー、および

II) Iia) アルコール部分中に $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルおよび/またはビニル芳香族化合物および/またはビニルエステル、

Iib) ヒドロキシ官能性モノマー、

Iic) 酸官能性モノマー、および

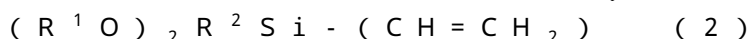
IS1) 重合可能なシラン官能性モノマー

をビルダー成分として含有するヒドロキシ官能性親水性ポリマー

から製造されるコポリマーである、請求項 1 に記載の水性処方物。

【請求項 5】

前記重合可能なシラン官能性モノマー IS1) は、一般式 (2) :



〔式中、

R^1 は $C_2 \sim C_8$ アルキル基であり、および

R^2 は (R^1O) または $C_1 \sim C_5$ アルキル基である〕

で示される化合物、および/または一般式 (3) :



〔式中、

10

20

30

40

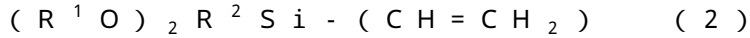
50

R^1 は $C_2 \sim C_8$ アルキル基であり、
 R^2 は $(R^1 O)$ または $C_1 \sim C_5$ アルキル基であり、
 R^3 は H または CH_3 であり、および
 m は 1 ~ 4 である]

で示される化合物である、請求項 3 に記載の水性処方物。

【請求項 6】

前記重合可能なシラン官能性モノマー I I S 1) は、一般式 (2) :



[式中、

R^1 は $C_2 \sim C_8$ アルキル基であり、および
 R^2 は $(R^1 O)$ または $C_1 \sim C_5$ アルキル基である]
 で示される化合物、および / または一般式 (3) :



[式中、

R^1 は $C_2 \sim C_8$ アルキル基であり、
 R^2 は $(R^1 O)$ または $C_1 \sim C_5$ アルキル基であり、
 R^3 は H または CH_3 であり、および
 m は 1 ~ 4 である]

で示される化合物である、請求項 4 に記載の水性処方物。

【請求項 7】

前記重合可能なシラン官能性モノマー I S 1) は、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリスイソプロポキシシラン、ビニル - トリス - (2 - メトキシエトキシ) シラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジイソプロポキシシラン、ビニルエチルジエトキシシラン、3 - (トリエトキシシリル) - プロピルメタクリレートまたは 3 - (トリス - イソプロポキシシリル) - プロピルメタクリレート、ビニルフェニルジエトキシシラン、ビニルフェニルメチルエトキシシランまたはビニルトリ - t - ブトキシシランからなる群から選択される、請求項 3 に記載の水性処方物。

【請求項 8】

前記重合可能なシラン官能性モノマー I I S 1) は、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリスイソプロポキシシラン、ビニル - トリス - (2 - メトキシエトキシ) シラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジイソプロポキシシラン、ビニルエチルジエトキシシラン、3 - (トリエトキシシリル) - プロピルメタクリレートまたは 3 - (トリス - イソプロポキシシリル) - プロピルメタクリレート、ビニルフェニルジエトキシシラン、ビニルフェニルメチルエトキシシランまたはビニルトリ - t - ブトキシシランからなる群から選択される、請求項 4 に記載の水性処方物。

【請求項 9】

前記シラン修飾コポリマー a 1) は、

I) I a) アルコール部分中に $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基を有する (メタ) アクリル酸エステルおよび / またはビニル芳香族化合物および / またはビニルエステル、および

I b) ヒドロキシ官能性モノマー

をビルダーモノマーとして含有するヒドロキシ官能性疎水性ポリマー、および

II) II a) アルコール部分中に $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基を有する (メタ) アクリル酸エステルおよび / またはビニル芳香族化合物および / またはビニルエステル、

II b) ヒドロキシ官能性モノマー、

II c) 酸官能性モノマー、および

II S 2) シラン基に加えて少なくとも 1 つのエポキシド官能基を含有するモノマー

をビルダー成分として含有するヒドロキシ官能性親水性ポリマー

から製造されるコポリマーである、請求項 1 に記載の水性処方物。

【請求項 10】

前記モノマー I I S 2) は、 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 - グリ

10

20

30

40

50

【請求項 1 1】

【化 1】



R は、 $-CH(OH)Y$ 基

20

R³ は、2 - ヒドロキシエチル基、2 - ヒドロキシプロピル基、または3 - ヒドロキシプロピル基である)である)

n は $1 \sim 40$ の整数である]

30

【化 2】

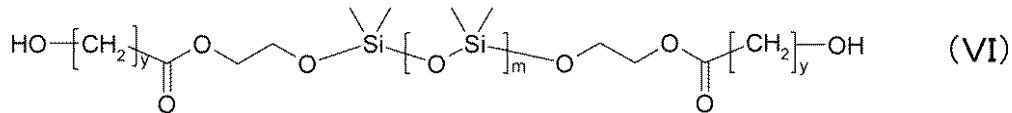


40

n および o は、 $1 \sim 12$ の整数である]

前記ヒドロキシル基を含有するポリオルガノシロキサン a 2) は、一般式 (V I) :

【化 3】



〔式中、

m は、5 ～ 15 の整数であり、および

y は、2 ～ 4 の整数である〕

で示される化合物である、請求項 1 に記載の水性処方物。

【請求項 14】

前記一般式 (I) を有するポリオルガノシロキサン a 2) は、200 ～ 3000 g / mol の範囲の数平均分子量および少なくとも 1.8 の平均 OH 官能価を有する、請求項 1 に記載の水性処方物。

【請求項 15】

前記一般式 (I) を有するポリオルガノシロキサン a 2) は、250 ～ 2250 g / mol の範囲の数平均分子量を有する、請求項 1 に記載の水性処方物。

【請求項 16】

前記無機粒子 B) は、周期表の第 I I 主族～第 I V 主族の元素および / または第 I 亜属～第 V I I I 亜属の元素 (ランタニドを含む) の無機酸化物、混合酸化物、カーバイド、ホウ化物および窒化物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の水性処方物。

【請求項 17】

前記無機粒子 B) は、有機溶媒中または水中でのコロイド的分散形態での無機ナノ粒子である、請求項 1 に記載の水性処方物。

【請求項 18】

前記無機粒子 B) は、水性処方物の形態での無機粒子である、請求項 1 に記載の水性処方物。

【請求項 19】

前記無機粒子 B) は、表面修飾された無機ナノ粒子である、請求項 1 に記載の水性処方物。

【請求項 20】

請求項 1 に記載の水性処方物および少なくとも 1 つの架橋剤 D) を含んでなる水性被覆組成物。

【請求項 21】

請求項 1 に記載の水性処方物およびポリイソシアネートを含んでなる二成分水性被覆組成物。

【請求項 22】

請求項 1 に記載の上記水性処方物を含んでなる透明ラッカー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シロキサン含有量を有するシラン修飾ポリマーバインダーおよび無機ナノ粒子を含んでなる水性処方物、その製造方法および水性被覆組成物の製造のためのその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

現代の自動車のラッカー塗概念においては、透明ラッカーはトップ層として重要な役割を果たす。これに関して、高い光沢および透明性のような審美的効果に加えて、透明ラッカーの保護機能は重要な態様である。透明ラッカーは、外部の影響、例えば日光、水、溶媒および積極的化学薬品などに対して、および最後ではあるが重要な機械的応力に対して、基礎をなすラッカー層を保護する。従って、自動車用透明ラッカーの耐引掻性は未だ、

10

20

30

40

50

自動車用透明ラッカーの品質のための本質的基準である。

【0003】

ポリマー被覆物中のナノ粒子は、耐引掻性、紫外線防護または伝導性のような特性を目標とする形で向上させ得る。ナノ粒子の表面修飾および分散の制御は、被覆物の要求される透明な外観およびその特性を決定する。

【0004】

被覆組成処方物へのナノ粒子の導入について種々の取り組みが過去に行われてきた。これに関して、樹脂または硬化剤成分中にまたはすぐに塗布できる被覆組成物中に直接、粒子を混合させることができる。水性系においては、水性相中に粒子を分散させる可能性がある。バインダー成分の1つにおける粒子のその場製造、および樹脂または硬化剤成分のいずれかへの表面の適合がさらに記載されている。

10

【0005】

実際の観点からは、長期間の貯蔵安定性およびラッカーの処方における扱いやすさを確保するため、成分の1つにおいて安定したマスターバッチとしてナノ粒子を分散させることは有利である。最終用途においては、透明性、耐引掻性または伝導性のような有利な特性を生じさせるため、ナノ粒子は同様に、微細に分配された形での容易な分散性でなければならない。

【0006】

実際には、ナノ粒子を、樹脂成分中に、水性相中にまたは硬化する直前の硬化剤と樹脂の完成混合物中に従来的に分散させる。通常、このために、被覆組成物または接着剤の特定の母材にナノ粒子の表面を適合させる必要がある。単に修飾ナノ粒子を混合することの欠点は、完成処方物、すなわち全ての処方成分についての安定性の依存性である。この場合、1つのパラメーターの変更は分離を引き起こし得る (Pilotek, Steffen; Tabellion, Frank (2005年)、European Coatings Journal、4、第170頁以下参照)。

20

【0007】

WO-A2006/008120には、ポリマーおよび/またはオリゴマーの有機バインダーおよび無機ナノ粒子の水性分散体が記載されている。ナノ粒子はシラン官能性化合物の添加によって表面修飾されている。しかしながら、この場合、得られる被覆物の光沢および曇りが自動車用の透明なラッカーの高い要件を充足しないことが欠点である。

30

【0008】

ラッカー系の修飾のためのポリジメチルシロキサン (PDMS) の使用は先行技術から既知である。PDMDの高い表面張力に起因して、良好な表面濡れ、滑り止めおよび掃除しやすい表面のような特定の特性が生じる (Reusmann, Farbe und Lack、105、第8/99巻、第40~47頁、Adams, Paintindia、1996年10月、第31~37頁)。

【0009】

PDMSの良好な組み込みを確実にするために、およびPDMSの移行をできるだけ大きく避けるために、有機官能性PDMS型、例えばアルキレンアミン官能性PDMS誘導体またはアルキレンヒドロキシ官能性PDMS誘導体が用いられることが多い。このようなラッカー系はWO91/18954、EP-A0329260またはUS4774278に記載されている。

40

【0010】

それにも拘わらず、アミン官能性PDMS型は、これらに基づくポリウレタン系のポットライフがウレアの形成への高い傾向のため極端な形で短縮される欠点を有している。

【0011】

既知のヒドロキシ官能性PDMS型は実際に向上したポットライフを生じさせるが、通常、これらはポリイソシアネート成分と不相溶性を示すため、均質なフィルムを製造することができず、架橋は不完全にしか行われない。その結果、遊離非結合PDMSがラッカー中に存在し、これはやがて、被覆物の外に移行し、被覆物の特性における低下を生じさ

50

せる。

【 0 0 1 2 】

WO - A 2 0 0 7 / 0 2 5 6 7 0 には、イソシアネート基に反応性である反応性成分、特にポリヒドロキシ成分と組み合わせてポリイソシアネート成分をバインダーとして含んでなる二成分被覆組成物が開示されている。そこに記載された組成物は高官能性ヒドロキシポリジメチルシロキサン単位に起因して、特に向上した掃除し易い特性によって区別される高品質の被覆物の製造に適しているが、硬度およびエタノール耐性は向上していない。耐引掻性における向上は記載されておらず、検出することもできなかった。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

10

【 0 0 1 3 】

【 特許文献 1 】 国際公開第 2 0 0 6 / 0 0 8 1 2 0 号パンフレット

【 特許文献 2 】 国際公開第 9 1 / 1 8 9 5 4 号パンフレット

【 特許文献 3 】 欧州特許出願公開第 0 3 2 9 2 6 0 号明細書

【 特許文献 4 】 米国特許第 4 7 7 4 2 7 8 号明細書

【 特許文献 5 】 国際公開第 2 0 0 7 / 0 2 5 6 7 0 号パンフレット

【 非特許文献 】

【 0 0 1 4 】

【 非特許文献 1 】 Pilotek, Steffen, Tabellion, Frank 著、「European Coatings Journal」、4、2005年、第17 0 頁以下

20

【 非特許文献 2 】 Reusmann 著、Farbe und Lack、105、第8 / 9 9 巻、第40 ~ 47 頁

【 非特許文献 3 】 Adams 著、Paintindia、1996年10月、第31 ~ 37 頁

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 5 】

従って、良好な光学特性での向上した耐引掻性を有する自動車用水性透明ラッカーを提供する緊急の必要性がなお存在する。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 6 】

驚くべきことに、ヒドロキシル基を含有するポリオルガノシロキサンを含有し、特定の種類のシランで修飾されている水性コポリマーは、無機ナノ粒子との組み合わせで、優れた光沢および非常に低い曇り（曇り度）での著しく向上した耐引掻性を有する被覆物の製造に適していることを見出した。

【 0 0 1 7 】

従って、本発明の目的は、最適な光沢と曇りを有し、向上した耐引掻性を示す、特に自動車用透明ラッカーとしての高品質の被覆組成物を提供することであった。さらに、該分散体は十分な貯蔵安定性となる。

40

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 8 】

本発明の他の実施態様は、

A) シラン修飾コポリマー a 1) およびヒドロキシル基を含有するポリオルガノシロキサン a 2) 、

B) 分散体中での動的光散乱を用いて決定された、200nm未満の平均粒度（Z平均値）を有する、必要に応じて表面修飾された無機粒子、および

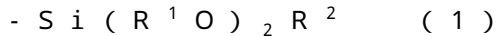
C) 水

を含んでなる水性処方物である。

【 0 0 1 9 】

50

本発明の他の実施態様は、前記シラン修飾コポリマー a 1) が一般式 (1) :



[式中、

R^1 は $C_2 \sim C_8$ アルキル基であり、および

R^2 は (R^1O) または $C_1 \sim C_5$ アルキル基である]

で示される基を含んでなる、上記水性処方物である。

【 0 0 2 0 】

本発明の他の実施態様は、前記シラン修飾コポリマー a 1) が

I) I a) アルコール部分中に $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基を有する (メタ) アクリル酸エステルおよび / またはビニル芳香族化合物および / またはビニルエステル、

10

I b) ヒドロキシ官能性モノマー、および

I S 1) 重合可能なシラン官能性モノマー

をビルダーモノマーとして含有するヒドロキシ官能性疎水性ポリマー、および

II) II a) アルコール部分中に $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基を有する (メタ) アクリル酸エステルおよび / またはビニル芳香族化合物および / またはビニルエステル、

II b) ヒドロキシ官能性モノマー、および

II c) 酸官能性モノマー

をビルダー成分として含有するヒドロキシ官能性親水性ポリマー

から製造されるコポリマーである、上記水性処方物である。

【 0 0 2 1 】

20

本発明の他の実施態様は、前記シラン修飾コポリマー a 1) が

I) I a) アルコール部分中に $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基を有する (メタ) アクリル酸エステルおよび / またはビニル芳香族化合物および / またはビニルエステル、

I b) ヒドロキシ官能性モノマー

をビルダーモノマーとして含有するヒドロキシ官能性疎水性ポリマー、および

II) II a) アルコール部分中に $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基を有する (メタ) アクリル酸エステルおよび / またはビニル芳香族化合物および / またはビニルエステル、

II b) ヒドロキシ官能性モノマー、

II c) 酸官能性モノマー、および

II S 1) 重合可能なシラン官能性モノマー

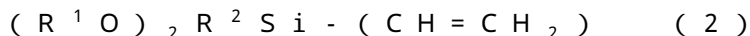
30

をビルダー成分として含有するヒドロキシ官能性親水性ポリマー

から製造されるコポリマーである、上記水性処方物である。

【 0 0 2 2 】

本発明の他の実施態様は、前記重合可能なシラン官能性モノマー I S 1) が一般式 (2) :



[式中、

R^1 は $C_2 \sim C_8$ アルキル基であり、および

R^2 は (R^1O) または $C_1 \sim C_5$ アルキル基である]

で示される化合物、および / または一般式 (3) :

40



[式中、

R^1 は $C_2 \sim C_8$ アルキル基であり、

R^2 は (R^1O) または $C_1 \sim C_5$ アルキル基であり、

R^3 は H または CH_3 であり、および

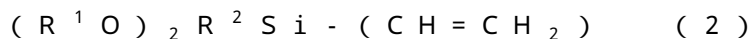
m は 1 ~ 4 である]

で示される化合物である、上記水性処方物である。

【 0 0 2 3 】

本発明の他の実施態様は、前記重合可能なシラン官能性モノマー II S 1) が一般式 (2) :

50

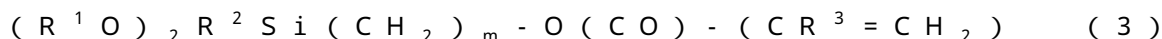


〔式中、

R^1 は $C_2 \sim C_8$ アルキル基であり、および

R^2 は (R^1O) または $C_1 \sim C_5$ アルキル基である〕

で示される化合物、および / または一般式 (3) :



〔式中、

R^1 は $C_2 \sim C_8$ アルキル基であり、

R^2 は (R^1O) または $C_1 \sim C_5$ アルキル基であり、

R^3 は H または CH_3 であり、および

m は 1 ~ 4 である〕

で示される化合物である、上記水性処方物である。

【0024】

本発明の他の実施態様は、前記重合可能なシラン官能性モノマー I S 1) がビニルトリエトキシシラン、ビニルトリスイソプロポキシシラン、ビニル - トリス - (2 - メトキシエトキシ) シラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジイソプロポキシシラン、ビニルエチルジエトキシシラン、3 - (トリエトキシシリル) - プロピルメタクリレートまたは 3 - (トリス - イソプロポキシシリル) - プロピルメタクリレート、ビニルフェニルジエトキシシラン、ビニルフェニルメチルエトキシシランまたはビニルトリ - *t* - ブトキシシランからなる群から選択される、上記水性処方物である。

【0025】

本発明の他の実施態様は、前記重合可能なシラン官能性モノマー I I S 1) がビニルトリエトキシシラン、ビニルトリスイソプロポキシシラン、ビニル - トリス - (2 - メトキシエトキシ) シラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジイソプロポキシシラン、ビニルエチルジエトキシシラン、3 - (トリエトキシシリル) - プロピルメタクリレートまたは 3 - (トリス - イソプロポキシシリル) - プロピルメタクリレート、ビニルフェニルジエトキシシラン、ビニルフェニルメチルエトキシシランまたはビニルトリ - *t* - ブトキシシランからなる群から選択される、上記水性処方物である。

【0026】

本発明の他の実施態様は、前記シラン修飾コポリマー a 1) が

I) I a) アルコール部分中に $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基を有する (メタ) アクリル酸エステルおよび / またはビニル芳香族化合物および / またはビニルエステル、および

I b) ヒドロキシ官能性モノマー

をビルダーモノマーとして含有するヒドロキシ官能性疎水性ポリマー、および

II) II a) アルコール部分中に $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基を有する (メタ) アクリル酸エステルおよび / またはビニル芳香族化合物および / またはビニルエステル、

II b) ヒドロキシ官能性モノマー、

II c) 酸官能性モノマー、および

II S 2) シラン基に加えて少なくとも 1 つのエポキシド官能基を含有するモノマー

をビルダー成分として含有するヒドロキシ官能性親水性ポリマー

から製造されるコポリマーである、上記水性処方物である。

【0027】

本発明の他の実施態様は、前記モノマー II S 2) が - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 - グリシドキシプロピル - トリス - イソプロポキシシラン、 - グリシドキシプロピル - ジエトキシ - メチルシラン、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) - トリエトキシシラン、および - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) - トリス - イソプロポキシシランからなる群から選択される、上記水性処方物である。

【0028】

本発明の他の実施態様は、前記ヒドロキシ基を含有するポリオルガノシロキサン a 2) が一般式 (I) :

10

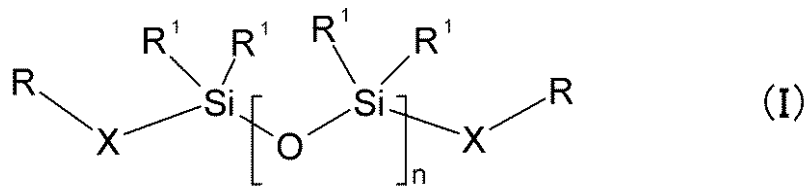
20

30

40

50

【化 1】



〔式中、

10

X は、脂肪族の必要に応じて分枝した $C_1 \sim C_{10}$ 基または $[-CH_2-O-(CH_2)_p-]Si$ 単位 (式中、 r は 1 ~ 4 の整数である) であり、

R は、 $-CH(OH)Y$ 基

(式中、Yは、 $-CH_2-N(R^2R^3)$ 基

(式中、

R² は、Hまたはメチル基、エチル基、n - プロピル基、i s o - プロピル基またはシクロヘキシル基、または2 - ヒドロキシエチル基、2 - ヒドロキシプロピル基、または3 - ヒドロキシプロピル基であり、および

R³ は、2 - ヒドロキシエチル基、2 - ヒドロキシプロピル基、または3 - ヒドロキシプロピル基である)である)

20

であり、

R¹ は、同一にまたは別々に、Hまたは必要に応じてヘテロ原子を含有するC₁ ~ C₁₀炭化水素基であり、および

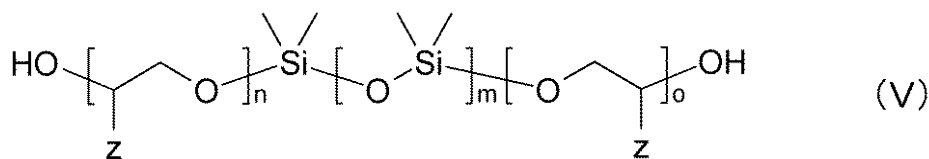
n は 1 ~ 4 0 の 整数である]

で示される化合物である、上記水性処方物である。

【 0 0 2 9 】

本発明の他の実施態様は、前記ヒドロキシル基を含有するポリオルガノシロキサン a 2) が一般式 (V) :

【化 2】



30

〔式中、

m は、5 ~ 15 の整数であり、

Z は、H またはメチルであり、および

n および o は、 $1 \sim 12$ の整数である]

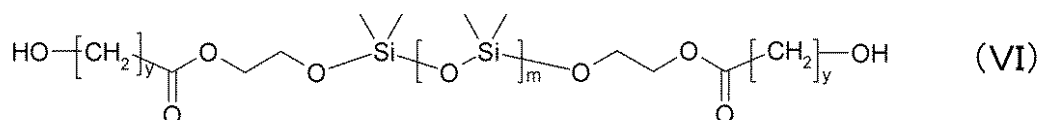
で示される化合物である、上記水性処方物である。

40

【 0 0 3 0 】

本発明の他の実施態様は、前記ヒドロキシル基を含有するポリオルガノシロキサン a 2) が一般式 (V I) :

【化 3】



〔式中、

50

m は、5 ~ 15 の整数であり、および
y は、2 ~ 4 の整数である]

で示される化合物である、上記水性処方物である。

【0031】

本発明の他の実施態様は、前記一般式 (I) を有するポリオルガノシロキサン a 2) が 200 ~ 3000 g/mol の範囲の数平均分子量および少なくとも 1.8 の平均 OH 官能価を有する、上記水性処方物である。

【0032】

本発明の他の実施態様は、前記一般式 (I) を有するポリオルガノシロキサン a 2) が 250 ~ 2250 g/mol の範囲の数平均分子量を有する、上記水性処方物である。

10

【0033】

本発明の他の実施態様は、前記無機粒子 B) が周期表の第 I I 主族 ~ 第 I V 主族の元素および / または第 I 亜属 ~ 第 V I I I 亜属の元素 (ランタニドを含む) の無機酸化物、混合酸化物、カーバイド、ホウ化物および窒化物からなる群から選択される、上記水性処方物である。

【0034】

本発明の他の実施態様は、前記無機粒子 B) が有機溶媒中または水中のコロイド的分散形態での無機ナノ粒子である、上記水性処方物である。

【0035】

本発明の他の実施態様は、前記無機粒子 B) が水性処方物の形態での無機粒子である、上記水性処方物である。

20

【0036】

本発明の他の実施態様は、前記無機粒子 B) が表面修飾無機ナノ粒子である、上記水性処方物である。

【0037】

本発明のさらに他の実施態様は、上記水性処方物および少なくとも 1 つの架橋剤 D) を含んでなる水性被覆組成物である。

【0038】

本発明のさらに他の実施態様は、上記水性処方物およびポリイソシアネートを含んでなる二成分水性被覆組成物である。

30

【0039】

本発明のさらに他の実施態様は、上記水性処方物を含んでなる透明ラッカーである。

【0040】

従って、本発明は、

A) シラン修飾コポリマー a 1) およびヒドロキシル基を含有するポリオルガノシロキサン a 2)、

B) 分散体中での動的光散乱を用いて決定された、200 nm 未満の平均粒度 (Z 平均値) を有し、必要に応じて表面修飾されている無機粒子、および

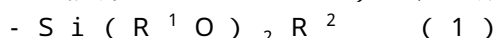
C) 水

を含んでなる水性処方物である。

40

【0041】

シラン修飾コポリマー a 1) は、一般式 (1) :



[式中、

R¹ は C₂ ~ C₈ アルキル基、好ましくは C₃ ~ C₆ アルキル基であり、および

R² は (R¹O) または C₁ ~ C₅ アルキル基であり、好ましくは (R¹O) または C₁ ~ C₃ アルキル基である]

で示される基を含有する。

【0042】

ヒドロキシル基を含有するポリオルガノシロキサン a 2) は、一般式 (I) :

50

$$\begin{array}{c} \text{R}^1 & \text{R}^1 \\ & \diagdown \quad / \\ & \text{Si} \\ & / \quad \backslash \\ \text{X} & \text{O} \end{array} \left[\begin{array}{c} \text{R}^1 & \text{R}^1 \\ & \diagdown \quad / \\ & \text{Si} \\ & / \quad \backslash \\ \text{O} & \text{X} \end{array} \right]_n \begin{array}{c} \text{R}^1 & \text{R}^1 \\ & \diagdown \quad / \\ & \text{Si} \\ & / \quad \backslash \\ \text{X} & \text{O} \end{array}$$

(I)

50

II b) ヒドロキシ官能性モノマー、
 II c) 酸官能性モノマー、および
 IS 1) 重合可能なシラン官能性モノマー
 をビルダー成分として含有するヒドロキシ官能性親水性ポリマー
 から製造されるコポリマーである。

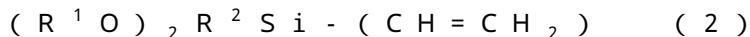
【0046】

実施態様()および()におけるコポリマー a 1) 中でのモノマー Ia) / II a)
)の含有量は 34.3 ~ 89.3 重量部、好ましくは 51.8 ~ 84.8 重量部、特に好
 ましくは 58 ~ 81 重量部であり、コポリマー a 1) 中でのモノマー Ib) / II b) の
 含有量は 10 ~ 65 重量部、好ましくは 13.5 ~ 46.5 重量部、特に好ましくは 17
 ~ 40 重量部であり、コポリマー a 1) 中でのモノマー II c) の含有量は 0.6 ~ 12
 重量部、好ましくは 1.2 ~ 5.5 重量部、特に好ましくは 1.25 ~ 3.5 重量部で
 あり、コポリマー a 1) 中でのモノマー IS 1) / IIS 1) の含有量は 0.1 ~ 12 重
 量部、好ましくは 0.5 ~ 5 重量部、特に好ましくは 0.75 ~ 3.5 重量部である。

10

【0047】

適当な重合可能なシラン官能性モノマー IS 1) および IIS 1) は、例えば一般式 (2) :



[式中、

R^1 は $C_2 \sim C_8$ アルキル基、好ましくは $C_3 \sim C_6$ アルキル基であり、
 R^2 は (R^1O) または $C_1 \sim C_5$ アルキル基であり、好ましくは (R^1O) または C_1
 $\sim C_3$ アルキル基である]

20

で示される化合物、および / または一般式 (3) :



[式中、

R^1 は $C_2 \sim C_8$ アルキル基であり、好ましくは $C_3 \sim C_6$ アルキル基であり、
 R^2 は (R^1O) または $C_1 \sim C_5$ アルキル基であり、好ましくは (R^1O) または C_1
 $\sim C_3$ アルキル基であり

R^3 は H または CH_3 であり、および

m は 1 ~ 4、好ましくは 3 である]

30

で示される化合物である。

【0048】

適当な重合可能なシラン官能性モノマー IS 1) および IIS 1) の例は、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリスイソプロポキシシラン、ビニル - トリス - (2 - メトキシ)シラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジイソプロポキシシラン、ビニルエチルジエトキシシラン、3 - (トリエトキシシリル) - プロピルメタクリレートまたは 3 - (トリス - イソプロポキシシリル) - プロピルメタクリレート、ビニルフェニルジエトキシシラン、ビニルフェニルメチルエトキシシランまたはビニルトリ - t - ブトキシシランである。ビニルトリスイソプロポキシシランは好適である。

40

【0049】

成分 a 1) (実施態様()) が

I) Ia) アルコール部分中に $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基を有する (メタ) アクリル酸エステルおよび / またはビニル芳香族化合物および / またはビニルエステル、

Ib) ヒドロキシ官能性モノマー

をビルダーモノマーとして含有するヒドロキシ官能性疎水性ポリマー、および

II) II a) アルコール部分中に $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素基を有する (メタ) アクリル酸エステルおよび / またはビニル芳香族化合物および / またはビニルエステル、

II b) ヒドロキシ官能性モノマー、

II c) 酸官能性モノマー、および

IIS 2) シラン基に加えて少なくとも 1 つのエポキシド官能基を含有するモノマー

50

をビルダー成分として含有するヒドロキシ官能性親水性ポリマーから製造されるコポリマーであることも同様に可能である。

【0050】

実施態様()におけるコポリマー a 1) 中でのモノマー I a) / I I a) の含有量は 33.8 ~ 88.8 重量部、好ましくは 49.1 ~ 83.9 重量部、特に好ましくは 56 ~ 79.5 重量部であり、コポリマー a 1) 中でのモノマー I b) / I I b) の含有量は 10 ~ 65 重量部、好ましくは 13.5 ~ 48.3 重量部、特に好ましくは 17 ~ 40.5 重量部であり、コポリマー a 1) 中でのモノマー I I c) の含有量は 1 ~ 15 重量部、好ましくは 1.85 ~ 8 重量部、特に好ましくは 2.5 ~ 6.5 重量部であり、コポリマー a 1) 中でのモノマー I I S 2) の含有量は 0.2 ~ 12 重量部、好ましくは 0.75 ~ 5.5 重量部、特に好ましくは 1 ~ 4.5 重量部である。

10

【0051】

シラン基に加えて少なくとも 1 つのエポキシド官能基を含有する適当なモノマー I I S 2) の例は、 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 - グリシドキシプロピル - トリス - イソプロポキシシラン、 - グリシドキシプロピル - ジエトキシ - メチルシラン、グリシドキシプロピル - ジ - イソプロポキシ - メチルシラン、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) - トリエトキシシラン、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) - トリス - イソプロポキシシラン、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) - ジエトキシ - メチルシラン、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) - ジ - イソプロポキシ - メチルシラン、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) - ジエトキシ - エチルシランまたは - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) - ジ - イソプロポキシ - エチルシランである。

20

- グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 - グリシドキシプロピル - トリス - イソプロポキシシラン、 - グリシドキシプロピル - ジエトキシ - メチルシラン、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) - トリエトキシシランまたは - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) - トリス - イソプロポキシシランは好適であり、 - グリシドキシプロピル - トリス - イソプロポキシシラン、 - グリシドキシプロピル - ジエトキシ - メチルシランおよび - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) - トリス - イソプロポキシシランは特に好適である。

【0052】

適当なモノマー I a) / I I a) は、単純アルコールによるアクリル酸またはメタクリル酸のエステル化生成物、例えばエチルアクリレート、エチルメタクリレート、n - ブチルアクリレート、イソ - ブチルアクリレート、tert - ブチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、2 - エチルヘキシルメタクリレート、メチルメタクリレート、n - ブチルメタクリレート、イソ - ブチルメタクリレート、tert - ブチルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレートまたはシクロヘキシルメタクリレート、およびビニルフェニル、例えばスチレン、ビニルトルエン、 - メチルスチレンまたはこれらと他のモノマーとの混合物である。

30

【0053】

モノマー I a) / I I a) として適当な(メタ)アクリル酸エステル型のさらなる化合物は、アクリル酸またはメタクリル酸と、8 個の炭素原子を有する直鎖脂肪族モノオール、例えばいわゆる脂肪アルコール(モノオール)など、または天然由来脂肪酸から誘導される直鎖脂肪族飽和アルコール、例えばラウリル(C₁₂)アルコール、ミリスチル(C₁₄)アルコール、パルミチル(C₁₆)アルコールまたはステアリル(C₁₈)アルコールなどとのエステルである。

40

【0054】

同様に適当な脂肪族飽和アルコールは、例えば n - オクタノール、ノナノールまたは n - デカノールである。少なくとも 8 個の炭素原子を有する脂肪族基を含有する(メタ)アクリル酸エステル型の適当なモノマーは、例えば n - オクチルアクリレート、ノニルアクリレート、n - デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ミリスチルアクリレート、パルミチルアクリレート、ステアリルアクリレートおよび相当するメタクリル酸誘導体で

50

ある。

【 0 0 5 5 】

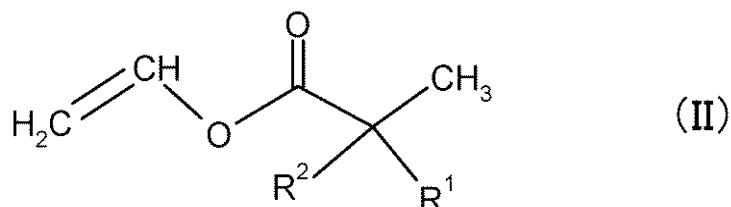
さらに適当な上記の型のモノマーは、アクリル酸またはメタクリル酸と、少なくとも 10 個の炭素原子を有する脂環式アルコール（モノオール）とのエステル、例えば *i* - ボルニルアクリレート、*i* - ボルニルメタクリレート、ジヒドロキシジシクロペンタジエニルアクリレートまたは 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキシルメタクリレートなどである。

【 0 0 5 6 】

さらに、適当なモノマー I a) / II a) は、直鎖または分枝状脂肪族カルボン酸によるビニルアルコールのエステル化生成物、例えばビニルアセテート、ビニルプロピオネートまたはビニルブチレートなどである。好適なビニルエステルは、一般式 (II) :

10

【 化 5 】



〔 式 中、

R^1 および R^2 は、化合物 V e o V a (商 標) 9、10 および 11 に相当する、合計で 6、7 または 8 個の炭素原子を含有する飽和アルキル基である〕

20

で示される分枝状脂肪族カルボン酸のものである。

【 0 0 5 7 】

上記のモノマーはそのホモポリマーのガラス転移温度に関して異なる。

【 0 0 5 8 】

【 表 1 】

モノマー	T_g [°C]
V e o V a (商 標) 9	+ 7 0
V e o V a (商 標) 1 0	- 3
V e o V a (商 標) 1 1	- 4 0

30

【 0 0 5 9 】

好適なモノマー I a) / II a) は、*n* - ブチルアクリレート、イソ - ブチルアクリレート、*tert* - ブチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、*n* - ブチルメタクリレート、イソ - ブチルメタクリレート、*tert* - ブチルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、*i* - ボルニルアクリレート、*i* - ボルニルメタクリレートおよびスチレンであり、および *n* - ブチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、*n* - ブチルメタクリレート、*tert* - ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、*i* - ボルニルアクリレート、*i* - ボルニルメタクリレートおよびスチレンは特に好適である。

40

【 0 0 6 0 】

ラジカル共重合可能なさらなるモノマーは、コポリマー a 1) の製造において成分 I a) / II a) の化合物として必要に応じて用いてもよい。これらは、例えばアクリル酸またはメタクリル酸の誘導体、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリルなどであってよい。ビニルエステルまたはビニルアセテートは、さらに必要に応じて可能である。必要に応じて、少量で用いられるべき可能なさらなる成分 I a) / II a) は、二官能性以上である (メタ) アクリレートモノマーおよび / またはビニルモノマー、例えばヘキサジオールジ (メタ) アクリレートまたはジビニルベ

50

ンゼンなどである。

【 0 0 6 1 】

適当なヒドロキシ官能性モノマー I b) / I I b) は、例えば 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレートまたは 4 - ヒドロキシブチルメタクリレートである。好適なモノマー I b) / I I b) は、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレートまたは 4 - ヒドロキシブチルアクリレートおよびこれらの化合物の混合物である。

【 0 0 6 2 】

適当なオレフィン性不飽和酸官能性モノマー I I c) は、スルホン酸官能性モノマーまたはカルボン酸官能性モノマー、好ましくはカルボン酸官能性モノマー、例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -カルボキシエチルアクリレート、クロトン酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸または二塩基酸もしくは無水物のモノアルキルエステル、例えばマレイン酸モノアルキルエステルなどであり、アクリル酸またはメタクリル酸は特に好適である。

【 0 0 6 3 】

さらに、例えば WO - A 0 0 / 3 9 1 8 1 (第 8 頁第 1 3 行 ~ 第 9 頁第 1 9 行) に記載されているような、ホスフェートまたはホスホネート、またはスルホン酸またはスルホネート基を有するラジカル重合可能な不飽和化合物も、成分 I I c) の化合物として適当である。

【 0 0 6 4 】

重合反応用の適当な開始剤は、有機ペルオキシド、例えばジ - t e r t - ブチルペルオキシド、ジ - t e r t - アミルペルオキシドまたは t e r t - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエートなど、およびアゾ化合物、例えばアゾジイソ酪酸ニトリル (A I B N) などである。用いる開始剤の量は所望の分子量に依存する。また、プロセス信頼性およびより容易な取扱性のため、ペルオキシド開始剤を下記の型の適当な有機溶媒中の溶液として用いてもよい。

【 0 0 6 5 】

コポリマー a 1) の製造を、ラジカルによって開始する、有機溶媒 (混合物) 中のモノマー混合物 I) および I I) の共重合によって実施する。有機溶媒の量は、得られるコポリマー a 1) の溶液が 9 5 ~ 6 0 重量 %、好ましくは 9 2 . 5 ~ 8 0 重量 % の固形分を有するように選択される。

【 0 0 6 6 】

不飽和モノマーの重合のための手順は、当業者にそれ自体よく知られている。典型的には、このために、適当な溶媒をまず反応容器中に導入し、不飽和モノマーを、ラジカル開始剤を用いて供給工程において重合する。

【 0 0 6 7 】

可能な適当な有機溶媒は、ラッカー技術において既知の任意の所望の溶媒であって、好ましくは水性分散体中の共溶媒として従来的に用いるもの、例えばアルコール、エーテル、エーテル基を含有するアルコール、エステル、ケトンまたは無極性炭化水素、例えば脂肪族炭化水素もしくは芳香族炭化水素またはこれらの溶媒の混合物である。

【 0 0 6 8 】

実施態様 () または () における成分 a 1) の製造を、上記の順序においてモノマー混合物 I) および I I) の二段階添加および重合によって実施する。これに関して、第一工程 (i) において、12 ~ 250 mg KOH / g 固体、好適には 50 ~ 200 mg KOH / g 固体の OH 価を有するヒドロキシ官能性疎水性ポリマー I) をモノマー I a) および I b) から製造する。引き続く工程 (i i) において、ヒドロキシ官能性親水性ポリマー I I) は工程 (i) から得られたポリマー I) の溶液中においてモノマー I I a) ~ I I c) から製造され、該ヒドロキシ官能性親水性ポリマー I I) は 20 ~ 250 mg K

10

20

30

40

50

OH / g 固体、好適には 120 ~ 220 mg KOH / g 固体の OH 価および 50 ~ 250 mg KOH / g 固体、好ましくは 110 ~ 200 mg KOH / g 固体の酸価を有する。従って、シラン官能性モノマー I S 1) をモノマー混合物 I a) および I b) と共重合させ、または I I S 2) をモノマー混合物 I I a)、I I b) および I I c) と共重合させる。

【0069】

実施態様 () における成分 a 1) の製造を、上記の順序においてモノマー混合物 I) および I I) の二段階添加および重合によって実施する。これに関して、第一工程 (i) において、12 ~ 250 mg KOH / g 固体、好適には 50 ~ 200 mg KOH / g 固体の OH 価を有するヒドロキシ官能性疎水性ポリマー I) をモノマー I a) および I b) から製造する。引き続く工程 (i i) において、ヒドロキシ官能性親水性ポリマー I I) を工程 (i) から得られたポリマー I) の溶液中においてモノマー I I a) ~ I I c) および I I S 2) から製造する。該工程において、成分 I I a) ~ I I c) のラジカル重合に従って、I I S 2) のエポキシド基と遊離カルボン酸基との反応を同時に行う。該反応を適当なエステル化触媒、例えばジブチル錫ジラウレートまたは錫ジオクトエートなどによって必要に応じて触媒してよい。ヒドロキシ官能性親水性ポリマー I I) は、20 ~ 250 mg KOH / g 固体、好適には 120 ~ 220 mg KOH / g 固体の OH 価および 50 ~ 250 mg KOH / g 固体、好ましくは 110 ~ 200 mg KOH / g 固体の酸価を有する。

10

【0070】

コポリマー a 1) は、1000 ~ 50000 Da、好ましくは 1200 ~ 20000 Da、特に好ましくは 1500 ~ 12500 Da の分子量を有する。

20

【0071】

有機アミンまたは水溶性無機塩基をコポリマー a 1) 中で重合するカルボキシル基の中和のために用いてよい。N - メチルモルホリン、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジメチルイソプロパノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミンまたはエチルジイソプロピルアミンは好適である。ジエチルエタノールアミン、ブタノールアミン、モルホリン、2 - アミノメチル - 2 - メチルプロパノールまたはイソホロンジアミンは同様に適当である。

【0072】

中和剤を、中和度がカルボキシル基の 70 ~ 130 %、好適には 90 % ~ 105 % となるような量で添加し、全てのカルボキシル基の塩形態への変換後に遊離中和剤がなお存在するような中和剤の量を特に好ましく添加する。これは 100 % を越える中和度に相当する。

30

【0073】

ヒドロキシル基を含有する、一般式 (I) の適当なポリオルガノシロキサン a 2) は、200 ~ 3000 g / mol の数平均分子量および 1 . 8 以上の平均 OH 官能価を特徴とする。

【0074】

ヒドロキシル基を含有する、一般式 (I) のポリオルガノシロキサン a 2) は、好ましくは 250 ~ 2250 g / mol、特に好ましくは 350 ~ 1500 g / mol の数平均分子量を有する。

40

【0075】

ヒドロキシル基を含有する、一般式 (I) のポリオルガノシロキサン a 2) は、相当するエポキシ官能性ポリオルガノシロキサンとヒドロキシル官能性アミンとを好ましくはアミノ官能基に対するエポキシド基の化学量論的比で反応させることによって得られる。

【0076】

このために用いるエポキシ官能性シロキサンは、1 分子あたり、好ましくは 1 ~ 4 個、特に好ましくは 2 個のエポキシド基を含有する。これらは、150 ~ 2000 g / mol、好ましくは 250 ~ 1500 g / mol、非常に特に好ましくは 250 ~ 1250 g /

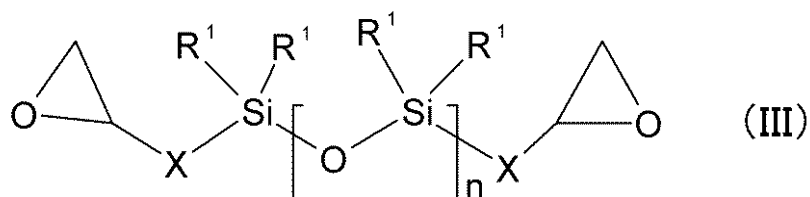
50

mol の数平均分子量をさらに有する。

【0077】

好適なエポキシ官能性シロキサンは、式(III)：

【化6】



10

〔式中、

Xは、脂肪族の必要に応じて分枝したC₁～C₁₀基、好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基またはtert-ブチル基、特に好ましくはメチル基、または[-CH₂-O-(CH₂)_p]-Si単位(式中、r=1～4、好ましくはr=3)であり、

R¹は、同一であるかまたは異なっていてよく、水素または必要に応じてヘテロ原子を含有するC₁～C₁₀炭化水素基であり、および

nは1～40である〕

20

に相当する、-エポキシシロキサンである。

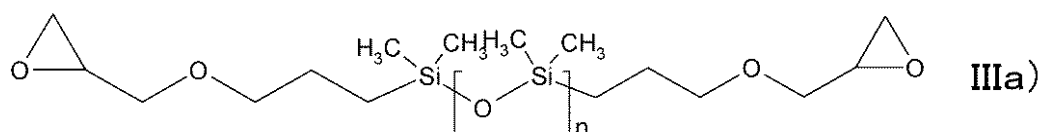
【0078】

式(I)および(III)におけるR¹は、好ましくはフェニル基、アルキル基、アラキル基、フルオロアルキル基、アルキルエチレン-コプロピレンオキシド基または水素であり、フェニル基またはメチル基は特に好適である。R¹は非常に特に好ましくはメチル基である。

【0079】

式(III)に相当する適当な化合物は、例えば、式IIIa)：

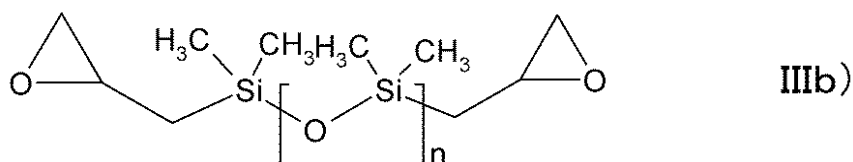
【化7】



30

および式IIIb)：

【化8】



40

〔式中、

nは4～12、好ましくは6～9の整数である〕

で示されるものである。

【0080】

この系列の市販されている生成物の例は、例えば、CoatOsil(登録商標) 2810(Momentive Performance Materials、レーフェルクーゼン、独国)またはTegomer(登録商標) E-Si2330(Tego Chemie Service GmbH、エッセン、独国)である。

50

【 0 0 8 1 】

適当なヒドロキシアシル官能性アミンは、一般式 (I V) :

【 化 9 】



10

〔 式中、

R^2 は、H、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*s*o*-プロピル基またはシクロヘキシル基または2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基または3-ヒドロキシプロピル基であってよく、および

R^3 は、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基または3-ヒドロキシプロピル基であってよい〕

に相当する。

【 0 0 8 2 】

好適なヒドロキシアシルアミンは、エタノールアミン、プロパノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、メチルエタノールアミン、エチルエタノールアミン、プロピルエタノールアミンおよびシクロヘキシルエタノールアミンである。ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミンまたはシクロヘキシルエタノールアミンは特に好適である。ジエタノールアミンは非常に特に好適である。

20

【 0 0 8 3 】

成分 a 2) の製造のために、まず、一般式 (I I I) のエポキシ官能性シロキサンを必要に応じて溶媒中に導入し、次いで所要量のヒドロキシアシルアミン (I V) またはいくつかのヒドロキシアシルアミン (I V) の混合物と反応させる。該反応温度は、典型的には 20 ~ 150 であり、さらなる遊離エポキシド基が検出されなくなるまで継続する。

【 0 0 8 4 】

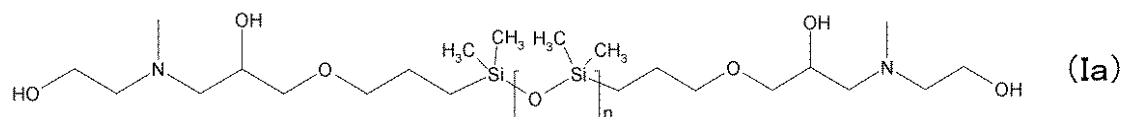
30

エポキシ官能性ポリオルガノシロキサンとヒドロキシアシルアミンとの上記の反応によって得られた式 (I) のヒドロキシアシル官能性シロキサン a 2) を特に好ましく用いる。

【 0 0 8 5 】

特に好適なポリオルガノシロキサン a 2) は、例えば、式 (I a) :

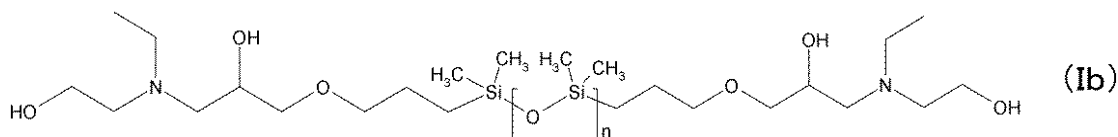
【 化 1 0 】



40

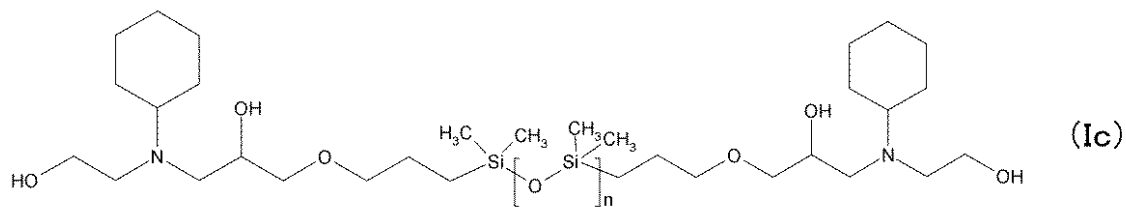
式 (I b) :

【 化 1 1 】



式 (I c) :

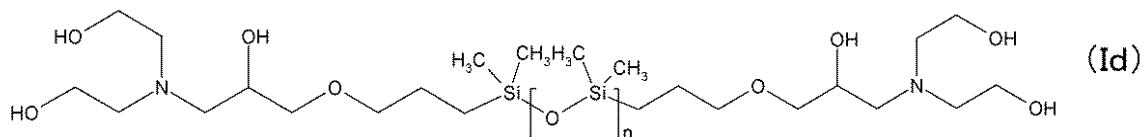
【化 1 2】



式 (I d) :

【化 1 3】

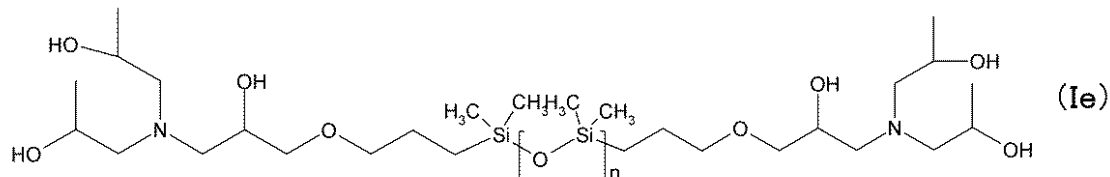
10



式 (I e) :

【化 1 4】

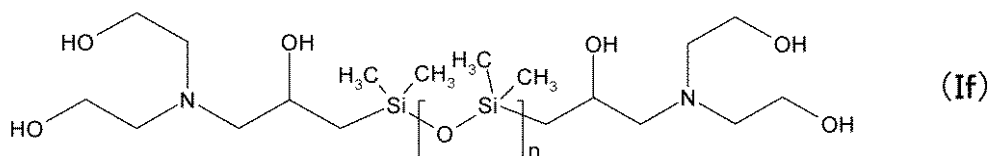
20



式 (I f) :

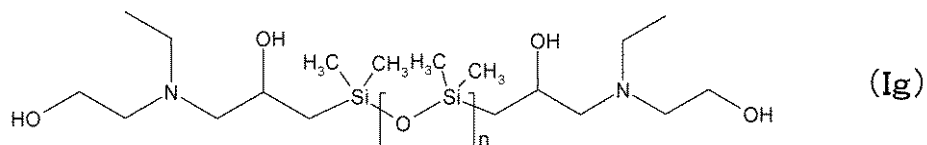
【化 1 5】

30



式 (I g) :

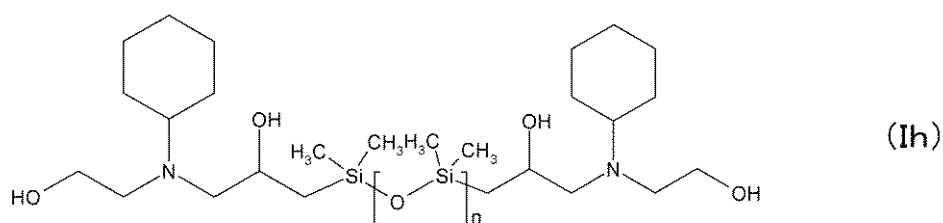
【化 1 6】



式 (I h) :

【化 1 7】

40



〔式中、

n は 4 ~ 12、好ましくは 6 ~ 9 である〕

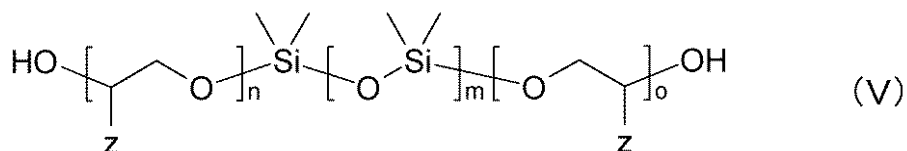
で示されるものである。

50

【 0 0 8 6 】

成分 a 2) として同様に適当なシロキサンは、例えば、式 (V) :

【 化 1 8 】



〔 式中、

m は、5 ~ 15 であり、

10

Z は、H またはメチル、好ましくは H であり、および

n、o は、1 ~ 12、好ましくは 1 ~ 5 である〕

に相当するヒドロキシアルキル官能性シロキサン (, -カルビノール) である。

【 0 0 8 7 】

式 (V) のヒドロキシアルキル官能性シロキサン (, -カルビノール) は好ましくは 250 ~ 2250 g / mol、特に好ましくは 250 ~ 1500 g / mol、非常に特に好ましくは 250 ~ 1250 g / mol の数平均分子量を有する。上記の型の市販されているヒドロキシアルキル官能性シロキサンの例は、Bay sil one (登録商標) OF - OH 502 3 および 6 % 濃度 (GE - Bayer Silicones、レーフェルクーゼン、独国) である。

20

【 0 0 8 8 】

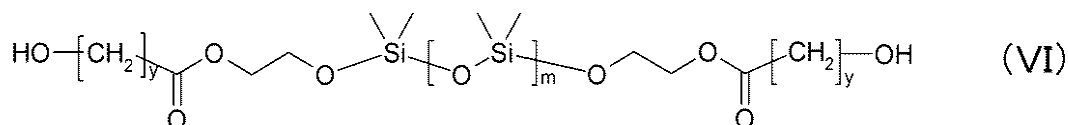
成分 a 2) に相当するヒドロキシ官能性ポリオルガノシロキサンの製造のためのさらなる手段は、式 (V) の - カルビノール型の上記のヒドロキシアルキル官能性シロキサンと環状ラクトンとの反応である。適当な環状ラクトンは、例えば - カプロラクトン、- ブチロラクトンまたはバレロラクトンである。

【 0 0 8 9 】

これは、1 : 2 ~ 2 : 1 の OH 基とラクトン官能基の比で、好ましくは OH 基とラクトン官能基との化学量論的比で達成される。このようにして得られたヒドロキシアルキル官能性シロキサン a 2) は好適である。このような化合物の例は、一般式 (VI) :

【 化 1 9 】

30



〔 式中、

m は 5 ~ 15 であってよく、および

y は 2 ~ 4、好ましくは 4 であってよい〕

で示されるポリオルガノシロキサン a 2) である。

【 0 0 9 0 】

40

ヒドロキシシル基を含有するポリオルガノシロキサン a 2) を水中におけるその分散前に成分 a 2) の樹脂溶融物に好ましく添加し、均質に組み込む。ヒドロキシシル基を含有するポリオルガノシロキサン a 2) は、コポリマー a 1) 中に組み込まれたカルボキシ基の中和に用いる成分と同時に成分 a 2) の樹脂溶融物に特に好ましく組み込む。

【 0 0 9 1 】

可能な粒子 B) は、周期表の第 I I 主族 ~ 第 I V 主族の元素および / または第 I 亜属 ~ 第 V I I I 亜属の元素 (ランタニドを含む) の無機酸化物、混合酸化物、水酸化物、スルフェート、カーボネート、カーバイド、ホウ化物および窒化物である。好適な粒子 B) は、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化ニオブおよび酸化チタンであり、酸化ケイ素ナノ粒子は特に好適である。

50

【0092】

B)において用いる粒子は、分散体中で動的光散乱によってZ平均値として決定された、好ましくは5～100nm、特に好ましくは5～50nmの平均粒度を有する。

【0093】

用いる全粒子の、好ましくは少なくとも75%、特に好ましくは少なくとも90%、非常に特に好ましくは少なくとも95%は、上記の大きさを有する。

【0094】

必要に応じて表面修飾されたナノ粒子B)を成分a1)と成分a2)の混合物の製造中または製造後に導入する。これは粒子を単に導入して攪拌することによって行ってもよい。しかしながら、例えば超音波、ジェット分散またはローター-ステーター原理による高速攪拌器によるような増加した分散エネルギーの使用も考えられる。単に機械的に攪拌することによって導入することは好ましい。

【0095】

粒子B)は、原則的には、粉末の形態で使用することも、適当な溶媒中のコロイド懸濁液または分散液の形態で使用することもできる。無機ナノ粒子B)は、有機溶媒(オルガノゾル)中または水中でのコロイド的分散形態で好ましく用いる。

【0096】

オルガノゾル用の適当な溶媒は、メタノール、エタノール、i-プロパノール、アセトン、2-ブタノン、メチルイソブチルケトン、ブチルアセテート、エチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、トルエン、キシレン、1,4-ジオキサン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールn-プロピルエーテルまたはこうした溶媒の任意の所望の混合物である。適当なオルガノゾルは、固形分10～60重量%、好ましくは15～50重量%を有する。適当なオルガノゾルは、例えば、例えば商品名Organosilicasol(登録商標)およびSuncolloid(登録商標)(Nissan Chemical Am. Corp.)として、または商品名Highlink(登録商標)NanoG(Clariant GmbH)として得られるようなシリコンジオキシドオルガノゾルである。

【0097】

ナノ粒子を有機溶媒(オルガノゾル)中に用いる場合には、これらをその水との分散前に成分a1)および成分a2)の混合物と共に混合する。次いで、得られる混合物を水の添加によって、または水への移動によって水中に分散させる。オルガノゾルと、成分a1)および成分a2)の混合物との混合は、成分a1)および成分a2)の混合物中に重合されたカルボキシル基の中和前または中和後のいずれかに行ってもよい。必要に応じて、オルガノゾルの有機溶媒を水での分散前または分散後、好ましくは水での分散後に蒸留によって除去してもよい。

【0098】

本発明において、無機粒子B)を水性処方物の形態でさらに好ましく用いる。表面修飾された無機ナノ粒子の水性処方物の形態での無機粒子B)の使用は特に好適である。これらは、例えばシラン修飾ポリマー有機バインダーまたはシラン修飾ポリマー有機バインダーの水性分散体への組み込み前または組み込みと同時にシラン化によって修飾してもよい。この方法は、文献から原理上既知であり、例えばDE-A 19846660やWO03/44099に記載されている。

【0099】

無機ナノ粒子の表面は、例えばWO2006/008120に記載のように、界面活性剤またはブロックコポリマーによって吸着的/会合的にさらに修飾してもよい。

【0100】

好適な表面修飾は、アルコキシシランおよび/またはクロロシランによるシラン化である。WO2004/035474に相当する-グリシドキシプロピルトリメトキシシランによる部分修飾は特に好適である。

【0101】

好適な市販されているナノ粒子水性分散体は、Levasils（登録商標）（H. C. Starck GmbH、Goslar、独国）およびBindzils（登録商標）（EKA Chemical AB、Bohus、スウェーデン）である。EKA（EKA Chemical AB、Bohus、スウェーデン）製のBindzil（登録商標）CC 15、Bindzil（登録商標）CC 30およびBindzil（登録商標）CC 40の水性分散体を特に好ましく用いる。

【0102】

ナノ粒子を水性形態で用いる場合、これらをコポリマーa1)の水性分散体に添加する。さらなる実施態様においては、水性ナノ粒子コロイドを成分a1)および成分a2)の混合物中に重合されたカルボキシル基の中和後にコポリマーa1)に添加し、次いで該混合物を必要に応じてさらに水で希釈する。

10

【0103】

本発明による水性処方物を水性被覆組成物に加工してよい。これに関して、架橋剤D)との組み合わせによって、架橋剤の反応性または適切な場合にはブロッキングに応じて、一成分ラッカーおよび二成分ラッカーを製造してよい。本発明における一成分ラッカーは、この場合、顕著な程度までまたは後の用途に害を及ぼす程度まで架橋反応を生じさせずにバインダー成分と架橋成分と一緒に貯蔵することができる被覆組成物と理解される。架橋反応を架橋剤の活性化後の適用についてのみ実施する。該活性化は、例えば温度を上昇させることによって達成させてよい。本発明における二成分ラッカーはバインダー成分と架橋剤成分とが、それらの高い反応性のため、別々の容器に貯蔵されなければならない被覆組成物を意味すると理解される。二成分は、適用する直前にのみ混合され、次いで、通常はさらなる活性化なしに反応させる。しかしながら、架橋反応を促進させるために、触媒を用いるか、またはより高い温度を適用してもよい。

20

【0104】

従って、本発明はまた、本発明による水性処方物および少なくとも1つの架橋剤D)を含んでなる水性被覆組成物を提供する。

【0105】

適当な架橋剤D)は、ポリイソシアネート架橋剤、アミド - およびアミン - ホルムアルデヒド樹脂、フェノール樹脂およびアルデヒドおよびケトンの樹脂である。

【0106】

好適な架橋剤D)は、必要に応じて親水性的に修飾されていてよい遊離ポリイソシアネートまたはブロックポリイソシアネート、および/または少なくとも部分的に親水性的に修飾されている非ブロックポリイソシアネートである。

30

【0107】

本発明はさらに、本発明による水性処方物およびポリイソシアネートを含んでなる水性二成分(2C)被覆組成物を提供する。好ましくは、少なくとも一部のポリイソシアネートが親水性的に修飾されている。

【0108】

適当なポリイソシアネートは二官能性イソシアネート、例えばイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレン - ジイソシアネート、2,4 - または2,6 - ジイソシアナトトルエン、4,4' - ジフェニルメタン - ジイソシアネートおよび/またはその高分子量トリマー、ピウレット、ウレタン、イミノオキサジアジンジオンおよび/またはアロファネートである。脂肪族イソシアネートまたは脂環式イソシアネートに基づく上記の型の、必要に応じて親水性化された低粘性のポリイソシアネートの使用は特に好適である。

40

【0109】

ブロッキングのために、上記のポリイソシアネートをブロッキング剤、例えばメタノール、エタノール、ブタノール、ヘキサノール、ベンジルアルコール、アセトキシム、ブタノンオキシム、カプロラクタム、フェノール、マロン酸ジエチル、マロン酸ジメチル、ジメチルピラゾール、トリアゾール、ジメチルトリアゾール、酢酸エチル、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、tert - ブチルベンジルアミン、シクロペンタノンカルボキ

50

シルエチルエステル、ジシクロヘキシルアミンおよび／または *tert*-ブチルイソプロピルアミンなどと反応させる。

【0110】

非ブロックトポリイソアネートおよびブロックトポリイソアネートを、親水性基、例えばカルボキシレート、スルホネートおよび／またはポリエチレンオキシド構造などの組み入れによって水分散性形態に変換し、こうして本発明による処方物と組み合わせて用いてもよい。上記のブロックトポリイソアネートは、ヒドロキシ官能性またはアミノ官能性で、さらに高分子量の成分、例えばジオール、トリオール、アミノアルコール、ポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネートおよび上記の原料の混合物および／または他の原料を併用して製造してもよい。

10

【0111】

架橋剤 D) として用いるポリイソシアネートは通常、23 で 10 ~ 5000 mPa s の粘度を有し、必要に応じて粘度を調節しながら、少量の不活性溶媒との混合物として用いてもよい。

【0112】

種々の架橋剤 D) の混合物の使用も当然、原則として可能である。

【0113】

ラッカー技術の従来補助物質および添加剤、例えば消泡剤、増粘剤、顔料、分散助剤、触媒、皮張り防止剤 (skin prevention agent)、沈降防止剤または乳化剤などは、本発明による水性処方物の製造前、製造中、製造後に添加してよい。

20

【0114】

本発明による処方物を含んでなる水性被覆組成物は、フィルムの耐性に関して厳しい要件を有する水性塗料および被覆系が使用される全ての分野、例えば鉱物建築材料表面の被覆、木材および木質材料の被覆およびシーリング、金属表面の被覆 (金属被覆)、アスファルト含有被覆物またはビチューメン含有被覆物の被覆およびラッカー塗、種々のプラスチックの表面のラッカー塗およびシーリング (プラスチック被覆) および高光沢ラッカーに適している。

【0115】

本発明による処方物を含んでなる水性被覆組成物を、プライマー、充填剤、着色または透明のトップラッカー、透明ラッカーおよび高光沢ラッカーならびに個々の用途または一連の用途、例えば工業ラッカー塗および自動車用の最初のラッカー塗および補修のラッカー塗の分野に用いてよい一塗りラッカーのために用いる。

30

【0116】

本発明による処方物を含んでなる水性被覆組成物の硬化をこの場合、典型的には 0 ~ 160、好ましくは 18 ~ 130 の温度で行う。

【0117】

これらの被覆物は、フィルムの非常に良好な光学特性と共に、高水準の耐引掻性、耐溶媒性および耐化学薬品性、良好な耐水性、高い硬度および迅速な乾燥性を有する。

【0118】

該被覆物は、一成分噴霧装置、または必要に応じて二成分噴霧装置を用いる種々の噴霧法、例えば、空気圧による噴霧法、または無気噴霧法または静電噴霧法などにより製造することができる。しかしながら、本発明による水性被覆組成物を含んでなるラッカーおよび被覆組成物を他の方法、例えば刷毛塗り法、ローリング法またはナイフ被覆法によって塗布してもよい。

40

【0119】

上記の全ての参照は、全ての有用な目的のためにその全体を参照することによって組み込まれる。

【0120】

本発明を具体的に表現するある特定の構造が示され、および記載されているが、根本的な本発明の概念の精神および範囲から逸脱することなく種々の変形および一部を再構成す

50

ることができることは当業者には明らかであり、本明細書に示され、および記載された特定の形態に制限されないことも同様である。

【実施例】

【0121】

特記のない限り、百分率データは重量パーセントと理解される。

【0122】

ヒドロキシル価（OH価）はDIN 53240-2に従って決定した。

【0123】

粘度は、DIN EN ISO 3219に従って回転式粘度計「Paar Physica MCR 51」を用いて決定した。

10

【0124】

酸価はDIN EN ISO 2114に従って決定した。

【0125】

粒度の決定

粒度はHPPS粒度分析器（Malvern、Worcestershire、英国）を用いて動的光散乱により決定した。評価はDispersion Technology software 4.10によって行った。多重散乱を防止するために、非常に希薄なナノ粒子の分散体を調製した。希薄ナノ粒子分散体の1滴（約0.1～10%）を分散体と同じ溶媒約2ml含有するセルに導入し、該セルを振とうし、HPPS粒度分析器中において20～25で測定を実施した。当業者に通常既知であるように、分散媒の関連するパラメーター（温度、粘度および屈折率）を事前にソフトウェアに入力した。有機溶媒の場合、ガラス製セルを用いた。強度-粒径および体積-粒径の曲線および粒径についてのZ平均値を結果として得た。多分散指数が確実に0.5未満となるようにした。

20

【0126】

〔Bayhydur（登録商標）XP 2655〕

ヘキサメチレンジイソシアネートに基づく親水性脂肪族ポリイソシアネート、イソシアネート含有量：21.2±0.5%（Bayer Material Science AG/レーフェルクーゼン、独国）

〔Bindzil（登録商標）CC40〕

水中での40%濃度コロイド的分散表面修飾二酸化ケイ素、平均粒度12nm（EKA Chemical AB、ブーフス、スウェーデン）

30

〔Byk（登録商標）325〕

流れ助剤（Byk-Chemie GmbH、ヴェーゼル、独国）

〔Byk（登録商標）345〕

湿潤添加剤（Byk-Chemie GmbH、ヴェーゼル、独国）

〔Desmodur（登録商標）XP 2410〕

脂肪族ポリイソシアネート、イソシアネート含有量：23.5±0.5%（Bayer Material Science AG/レーフェルクーゼン、独国）

〔Dowanol（登録商標）PnB〕

溶媒（Dow Chem. Corp.、ホルゲン、スイス）

40

〔Rhodiasolv（登録商標）RPDE〕

溶媒（Rhodia Syntech GmbH、フランクフルトアムメイン、独国）

〔CoatOSil（登録商標）2810〕

エポキシ官能性ポリジメチルシロキサン、エポキシド含有量11.4%（Momentive Performance Materials、レーフェルクーゼン、独国）

〔CoatOSil（登録商標）1706〕

ビニルトリスイソプロポキシシラン（Momentive Performance Materials、レーフェルクーゼン、独国）

【0127】

実施例1 ヒドロキシ官能性ポリジメチルシロキサン

50

WO 2007/025670 (ポリオールIの製造、第14頁)に従えば、まず、770 gのエポキシ官能性ポリジメチルシロキサンCoatOSil (登録商標) 2810を反応容器に導入し、80 に予備加熱し、ジエタノールアミン231 gを添加した。次いで該混合物を100 で2時間撹拌した。該生成物は、0.01%未満のエポキシド含有量、約365 mg KOH / g (11.1%)のOH価および23 で約2900 mPa sの粘度を有した。

【0128】

比較例2 比較例

まず、Dowanol (登録商標) PnB 220 gを撹拌、冷却および加熱装置を備えた5 Lの反応容器に導入し、138 まで加熱した。Dowanol (登録商標) PnB 4 g中のジ-tert-ブチルペルオキシド4 gの混合物1)を該温度で30分間にわたって滴下した。その直後、i-ボルニルメタクリレート298.3 g、ヒドロキシエチルアクリレート292.0 g、ブチルメタクリレート169.8 g、スチレン139 gおよび2-エチルヘキシルアクリレート90.4 gの混合物2)を3.5時間にわたって計量し、その直後、スチレン63.8 g、ヒドロキシエチルアクリレート90 g、ブチルアクリレート50 gおよびメタクリル酸28.7 gの混合物3)を1.5時間にわたって計量した。混合物2)および3)と並行して、Dowanol (登録商標) PnB 14.5 g中のジ-tert-ブチルペルオキシド14.5 gの混合物4)を5時間にわたって計量した。次いでDowanol (登録商標) PnB 4 g中のジ-tert-ブチルペルオキシド4 gの混合物5)を1時間にわたって計量した。次いで該混合物を100 に冷却し、N,N-ジメチルエタノールアミン31.2 gを添加した。30分間の均質化後、1245 gの水を用いて80 で2時間にわたって分散を実施した。以下のデータを有するコポリマー分散体を得た：

OH含有量 (固体について計算)	4.5 %
酸価 (固体)	18.6 mg KOH / g
固形分	44.9 %
粘度	2050 mPa s ₂₃
pH (水中での10%濃度)	8.0
中和度	105 %
平均粒度	105 nm
共溶媒	7.4 重量 %

【0129】

実施例3 本発明による

まず、Dowanol (登録商標) PnB 220 gを撹拌、冷却および加熱装置を備えた5 Lの反応容器に導入し、138 まで加熱した。Dowanol (登録商標) PnB 4 g中のジ-tert-ブチルペルオキシド4 gの混合物1)を該温度で30分間にわたって滴下した。その直後、i-ボルニルメタクリレート298.3 g、ヒドロキシエチルアクリレート292.0 g、ブチルメタクリレート169.8 g、スチレン126.5 g、2-エチルヘキシルアクリレート90.4 gおよびビニルトリスイソプロポキシシラン (CoatOSil (登録商標) 1706) 12.5 gの混合物2)を3.5時間にわたって計量し、その直後、スチレン63.8 g、ヒドロキシエチルアクリレート90 g、ブチルアクリレート50 gおよびメタクリル酸28.7 gの混合物3)を1.5時間にわたって計量した。混合物2)および3)と並行して、Dowanol (登録商標) PnB 14.5 g中のジ-tert-ブチルペルオキシド14.5 gの混合物4)を5時間にわたって計量した。次いでDowanol (登録商標) PnB 4 g中のジ-tert-ブチルペルオキシド4 gの混合物5)を1時間にわたって計量した。次いで該混合物を100 に冷却し、次いでN,N-ジメチルエタノールアミン31.2 gおよび12.5 gのヒドロキシ官能性ポリジメチルシロキサン実施例1を添加した。30分間均質化した後、1260 gの水を用いて80 で2時間にわたって分散を実施した。以下のデータを有するコポリマー分散体を得た：

OH含有量（固体に対して計算）	4．6％
酸価（固体）	20．1 mg KOH / g
固形分	40．2％
粘度	1800 mPa s ₂₃
pH（水中での10％濃度）	8．0
中和度	105％
平均粒度	160 nm
共溶媒	7．2重量％

【0130】

実施例4 本発明による

まず、Dowanol（登録商標） PnB 220 gを攪拌、冷却および加熱装置を備えた5 Lの反応容器に導入し、138℃まで加熱した。Dowanol（登録商標） PnB 4 g中のジ-tert-ブチルペルオキシド4 gの混合物1）を該温度で30分間にわたって滴下した。その直後、i-ボルニルメタクリレート298．3 g、ヒドロキシエチルアクリレート292．0 g、ブチルメタクリレート169．8 g、スチレン126．5 g、2-エチルヘキシルアクリレート90．4 gおよびビニルトリスイソプロポキシシラン（CoatOSil（登録商標） 1706）12．5 gの混合物2）を3．5時間にわたって計量し、その直後、スチレン63．8 g、ヒドロキシエチルアクリレート90 g、ブチルアクリレート50 gおよびメタクリル酸28．7 gの混合物3）を1．5時間にわたって計量した。混合物2）および3）と並行して、Dowanol（登録商標） PnB 14．5 g中のジ-tert-ブチルペルオキシド14．5 gの混合物4）を5時間にわたって計量した。次いでDowanol（登録商標） PnB 4 g中のジ-tert-ブチルペルオキシド4 gの混合物5）を1時間にわたって計量した。次いで該混合物を100℃に冷却し、N,N-ジメチルエタノールアミン31．2 gおよび12．5 gのヒドロキシ官能性ポリジメチルシロキサン実施例1を添加した。30分間均質化した後、875 gのBindzil（登録商標） CC40と水1575 gの混合物を用いて80℃で2時間にわたって分散を実施した。以下のデータを有するコポリマー分散体を得た：

OH含有量（固体に対して計算）	3．6％
酸価（固体）	24．0 mg KOH / g
固形分	40．4％
粘度	1460 mPa s ₂₃
pH（水中での10％濃度）	8．7
中和度	105％
平均粒度	145 nm
共溶媒	6．1重量％
SiO ₂ ナノ粒子	8．8重量％

【0131】

10

20

30

【表 2】

実施例 5 透明ラッカーとしての使用

	A	B	C	D*	E*
比較例 2 [重量部(pt. by.wt)]	340.0		340.0		
実施例 3 [重量部(pt. by.wt)]		371.5		371.5	
実施例 4 [重量部(pt. by.wt)]					472.0
Byk (登録商標) 345 [重量部(pt. by.wt)]	2.8	2.8	3.3	3.2	3.2
Byk (登録商標) 325 [重量部(pt. by.wt)]	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0
B i n d z i l (登録商標) CC40 [重量部(pt. by.wt)]			105.5	105.5	
水 [重量部(pt. by.wt)]	70.4	35.6	50.9	12.5	15.9
D e s m o d u r (登録商標) XP 2410 [重量部(pt. by.wt)]	74.6	74.6	74.6	74.6	74.6
B a y h y d u r (登録商標) XP 2655 [重量部(pt. by.wt)]	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3
ラッカー特性					
ラッカー樹脂に基づくSiO ₂ ナノ粒子 [重量%]	0	0	14.5	14.5	14.5
光沢 (20°)	87	87	81	86	88
曇り (60°)	9.5	9.5	45	9.5	9.0
耐引掻性 [残留光沢%]	30	45	65	78	87

*本発明による

【0132】

光沢および曇り

光沢はD I N E N I S O 2 8 1 3に従って測定した。光沢測定値が高いほど、良好な光沢である。曇りはD I N E N I S O 1 3 8 0 3に従って測定した。曇り値が低いほど、透明なラッカーである。

【0133】

耐引掻性

製造された透明ラッカーの耐引掻性の試験をD I N 5 5 6 6 8に従って行った。

パーセントでの相対残留光沢は、引掻き前の光沢度と比較した、D I N 5 6 6 8による引掻き後の光沢度[20°]の高さを再現する。この数値が高いほど、良好な耐引掻性である。

【0134】

実施例 5 A ~ E に明確に示されるように、本発明による処方物 D および E は、良好な光学特性、特に低い曇りを維持しながら、著しく高い耐引掻性によって区別される。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 9 D 201/10	(2006.01)	C 0 9 D 201/10	
C 0 9 D 133/04	(2006.01)	C 0 9 D 133/04	
C 0 9 D 183/07	(2006.01)	C 0 9 D 183/07	
C 0 9 D 183/06	(2006.01)	C 0 9 D 183/06	

(74)代理人 100156144
弁理士 落合 康

(72)発明者 トーマス・ミュンツマイ
ドイツ連邦共和国デー - 4 1 5 3 9 ドルマゲン、ロベルト - コッホ - シュトラッセ 2 1 番

(72)発明者 アルノ・ネンネマン
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 4 6 9 ベルギッシュ・グラートバッハ、ケーニヒスベルガー・シュトラッセ 1 6 番

(72)発明者 クリストフ・イルレ
ドイツ連邦共和国デー - 4 1 5 3 9 ドルマゲン、イン・デア・アウ 2 0 番

(72)発明者 ヌスレト・ユーファ
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 9 9 ブルシャイト、ナーゲルスバウム 4 7 エー番

F ターム(参考) 4J002 AA03X CP06W DE096 DE136 DE146 DJ016 FD206 GH00 GN00 HA06
4J038 CF011 CF012 CG141 CG142 CH031 CH032 CH041 CH042 DL031 DL032
DL051 DL052 DL101 EA011 EA012 GA01 GA03 GA15 HA166 HA316
HA476 KA08 MA08 MA10 MA14 NA01 NA11 PB07 PC02

【 外国語明細書 】

TITLE OF THE INVENTION

Silane-Modified Binder Dispersions

BACKGROUND OF THE INVENTION

The invention relates to aqueous formulations comprising silane-modified polymeric binders having a siloxane content and inorganic nanoparticles, a process for the preparation thereof and the use thereof for the preparation of aqueous coating compositions.

In modern lacquering concepts of automobiles, clear lacquer plays an essential role as the top layer. In this context, in addition to aesthetic effects, such as high gloss and transparency, the protective function of the clear lacquer is an essential aspect. The clear lacquer protects the underlying lacquer layers against external influences, such as sunlight, water, solvents and aggressive chemicals, and last but not least against mechanical stress. The scratch resistance of automobile clear lacquers is therefore still an essential criterion for the quality of an automobile clear lacquer.

Nanoparticles in polymeric coatings can improve properties such as scratch resistance, UV protection or conductivity in a targeted manner. Control of the surface modification and dispersion of the nanoparticles determines the required transparent appearance of the coatings and the properties thereof.

Various approaches have been pursued in the past for introduction of the nanoparticles into coating composition formulations. In this context, the particles can be mixed directly into the resin or curing agent component or into the coating composition ready for application. In aqueous systems there is the possibility of dispersing the particles in the aqueous phase. The in situ preparation of the particles

in one of the binder components and adaptation of the surface to either the resin or the curing agent component have furthermore been described.

From the practical point of view, it is advantageous to disperse the nanoparticles as stable masterbatches in one of the components, so that a long-term storage stability and a simple ease of handling in the formulation of lacquers is ensured. In the end use, the nanoparticles must likewise be readily dispersible in a finely divided manner, so that advantageous properties such as transparency, scratch resistance or conductivity result.

In practice, the nanoparticles are conventionally dispersed into the resin component, into the aqueous phase or into the finished mixture of curing agent and resin shortly before curing. As a rule, for this it is necessary to adapt the surface of the nanoparticles to the specific matrix of the coating composition or of the adhesive. The disadvantage of simple mixing in of modified nanoparticles is the dependency of the stability on the complete formulation, i.e. on all the formulation constituents. Variation of one parameter can lead here to demixing (Pilotek, Steffen; Tabellion, Frank (2005), European Coatings Journal, 4, 170 et seq.).

WO-A 2006/008120 describes aqueous dispersions of polymeric and/or oligomeric organic binders and inorganic nanoparticles. The nanoparticles are surface-modified by addition of silane-functional compounds. However, the disadvantage here is that the gloss and haze of the resulting coatings do not meet the high requirements of automobile clear lacquers.

The use of polydimethylsiloxanes (PDMS) for the modification of lacquer systems is known from the prior art. Due to the high surface tension of PDMS, specific properties are generated, such as good surface wetting, slip resistance and an easy-to-clean surface (Reusmann in *Farbe und Lack*, 105, volume 8/99, page 40-47, Adams in *Paintindia*, October 1996, page 31-37).

In order to ensure good incorporation of PDMS and to avoid migration of the PDMS as greatly as possible, organofunctional PDMS types, such as alkyleneamine- or alkylenehydroxy-functional PDMS derivatives, are often used. Such lacquer systems are described e.g. in WO91/18954, EP-A 0 329 260 or US 4 774 278.

Nevertheless, the amine-functional PDMS types have the disadvantage that the pot life of polyurethane systems based on these is shortened in an extreme manner because of the high tendency towards formation of urea.

The known hydroxy-functional PDMS types indeed lead to improved pot lives, but as a rule they show incompatibilities with the polyisocyanate component, so that no homogeneous films can be produced and the crosslinking takes place only incompletely. As a result, free non-bonded PDMS is present in the lacquer, which in time migrates out of the coating and leads to a deterioration in the properties of the coating.

WO-A 2007/025670 discloses two-component coating compositions which comprise as a binder a polyisocyanate component in combination with a reactive component which is reactive towards isocyanate groups, in particular a polyhydroxy component. The compositions described there are suitable for the production of high quality coatings which are distinguished in particular by improved easy-to-clean properties due to a highly functional hydroxy-polydimethylsiloxane unit, while the hardness and resistance to ethanol are not improved. An improvement in the scratch resistance is not described and also was not detectable.

There is therefore still an urgent need to provide aqueous automobile clear lacquers which have an improved scratch resistance with good optical properties.

It has now been found, surprisingly, that aqueous copolymers which contain polyorganosiloxanes containing hydroxyl groups and which are modified with a particular class of silanes are suitable, in combination with inorganic nanoparticles, for the production of coatings having a significantly improved scratch resistance with excellent gloss and very low haze (cloudiness).

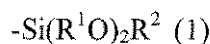
The object of the present invention was therefore to provide high quality coating compositions, in particular as automobile clear lacquers, which have an optimum gloss and haze and show an improved scratch resistance. The dispersions should furthermore be sufficiently stable to storage.

EMBODIMENTS OF THE INVENTION

An embodiment of the present invention is an aqueous formulation comprising

- A) a silane-modified copolymer a1) and a polyorganosiloxane a2) containing hydroxyl groups;
- B) optionally surface-modified inorganic particles having an average particle size (z-mean), as determined by means of dynamic light scattering in dispersion, of less than 200 nm; and
- C) water.

Another embodiment of the present invention is the above aqueous formulation, wherein said silane-modified copolymer a1) comprises groups of general formula (1)



wherein

- R^1 is a C_2 - to C_8 -alkyl radical; and
- R^2 is (R^1O) or a C_1 - to C_5 -alkyl radical.

Another embodiment of the present invention is the above aqueous formulation, wherein said silane-modified copolymer a1) is a copolymer which is built up from

- I) a hydroxy-functional hydrophobic polymer containing as builder monomers
 - Ia) (meth)acrylic acid esters having C_1 - to C_{18} -hydrocarbon radicals in the alcohol part and/or vinylaromatics and/or vinyl esters;
 - Ib) hydroxy-functional monomers; and
 - IS1) silane-functional monomers capable of polymerization;
- and
- II) a hydroxy-functional hydrophilic polymer containing as builder components

- IIa) (meth)acrylic acid esters having C₁- to C₁₈-hydrocarbon radicals in the alcohol part and/or vinylaromatics and/or vinyl esters;
- IIb) hydroxy-functional monomers; and
- IIc) acid-functional monomers.

Another embodiment of the present invention is the above aqueous formulation, wherein said silane-modified copolymer a1) is a copolymer which is built up from

- I) a hydroxy-functional hydrophobic polymer containing as builder monomers
 - Ia) (meth)acrylic acid esters having C₁- to C₁₈-hydrocarbon radicals in the alcohol part and/or vinylaromatics and/or vinyl esters; and
 - Ib) hydroxy-functional monomers;
- and
- II) a hydroxy-functional hydrophilic polymer containing as builder components
 - IIa) (meth)acrylic acid esters having C₁- to C₁₈-hydrocarbon radicals in the alcohol part and/or vinylaromatics and/or vinyl esters;
 - IIb) hydroxy-functional monomers;
 - IIc) acid-functional monomers; and
 - IIS1) silane-functional monomers capable of polymerization.

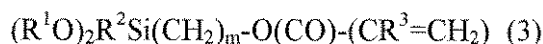
Another embodiment of the present invention is the above aqueous formulation, wherein said silane-functional monomer IS1), which is capable of polymerization, is a compound of the general formula (2)



wherein

R¹ is a C₂- to C₈-alkyl radical; and

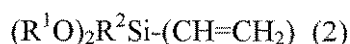
R^2 is (R^1O) or a C_1 - to C_5 -alkyl radical;
and/or a compound of the general formula (3)



wherein

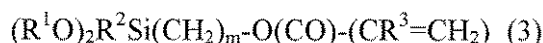
R^1 is a C_2 - to C_8 -alkyl radical;
 R^2 is (R^1O) or a C_1 - to C_5 -alkyl radical;
 R^3 is H or CH_3 ; and
 m is 1 to 4.

Another embodiment of the present invention is the above aqueous formulation, wherein said silane-functional monomer IIS1), which is capable of polymerization, is a compound of the general formula (2)



wherein

R^1 is a C_2 - to C_8 -alkyl radical; and
 R^2 is (R^1O) or a C_1 - to C_5 -alkyl radical;
and/or a compound of the general formula (3)



wherein

R^1 is a C_2 - to C_8 -alkyl radical;
 R^2 is (R^1O) or a C_1 - to C_5 -alkyl radical;
 R^3 is H or CH_3 ; and
 m is 1 to 4.

Another embodiment of the present invention is the above aqueous formulation, wherein said silane-functional monomer IS1), which is capable of polymerization, is selected from the group consisting of vinyltriethoxysilane, vinyltris(isopropoxy)silane, vinyl-tris-(2-methoxyethoxy)silane, vinylmethyldiethoxysilane, vinylmethyldiisopropoxysilane, vinylthyldiethoxysilane, 3-(triethoxysilyl)-propyl methacrylate or 3-(tris-isopropoxysilyl)-propyl methacrylate, vinylphenyldiethoxysilane, vinylphenylmethylethoxysilane or vinyltri-t-butoxysilane.

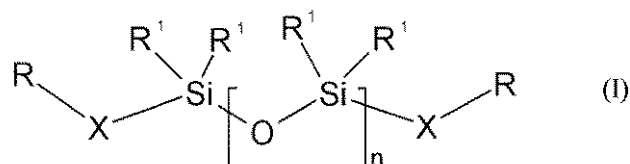
Another embodiment of the present invention is the above aqueous formulation, wherein said silane-functional monomer IIS1), which is capable of polymerization, is selected from the group consisting of vinyltriethoxysilane, vinyltris(isopropoxy)silane, vinyl-tris-(2-methoxyethoxy)silane, vinylmethyldiethoxysilane, vinylmethyldiisopropoxysilane, vinylthyldiethoxysilane, 3-(triethoxysilyl)-propyl methacrylate or 3-(tris-isopropoxysilyl)-propyl methacrylate, vinylphenyldiethoxysilane, vinylphenylmethylethoxysilane or vinyltri-*t*-butoxysilane.

Another embodiment of the present invention is the above aqueous formulation, wherein said silane-modified copolymer a1) is a copolymer which is built up from

- I) a hydroxy-functional hydrophobic polymer containing as builder monomers
 - Ia) (meth)acrylic acid esters having C₁- to C₁₈-hydrocarbon radicals in the alcohol part and/or vinylaromatics and/or vinyl esters; and
 - Ib) hydroxy-functional monomers;
- and
- II) a hydroxy-functional hydrophilic polymer containing as builder components
 - IIa) (meth)acrylic acid esters having C₁- to C₁₈-hydrocarbon radicals in the alcohol part and/or vinylaromatics and/or vinyl esters;
 - IIb) hydroxy-functional monomers;
 - IIc) acid-functional monomers; and
 - IIS2) monomers which contain at least one epoxide function in addition to silane groups.

Another embodiment of the present invention is the above aqueous formulation, wherein said monomers IIS2) are selected from the group consisting of γ -glycidoxypropyltriethoxysilane, γ -glycidoxypropyl-tris-isopropoxysilane, γ -

Another embodiment of the present invention is the above aqueous formulation, wherein said polyorganosiloxane a2) containing hydroxyl groups is a compound of the general formula (I)



X is an aliphatic, optionally branched C₁ to C₁₀ radical or a [-CH₂-O-(CH₂)_p-]Si unit, wherein r is an integer from 1 to 4;

R is a -CH(OH)Y group, wherein

Y is a -CH₂-N(R²R³) group, wherein

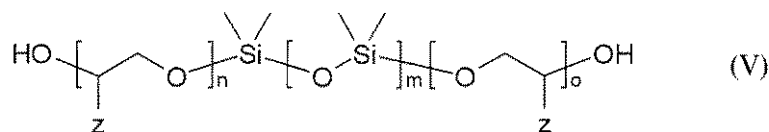
R² is H or a methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, or cyclohexyl radical, or a 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, or 3-hydroxypropyl radical; and

R³ is a 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, or 3-hydroxypropyl radical,

R¹ is, identically or differently, H or a C₁- to C₁₀-hydrocarbon radical, optionally containing hetero atoms; and

n is an integer from 1 to 40.

Another embodiment of the present invention is the above aqueous formulation, wherein said polyorganosiloxane a2) containing hydroxyl groups is a compound of the general formula (V)



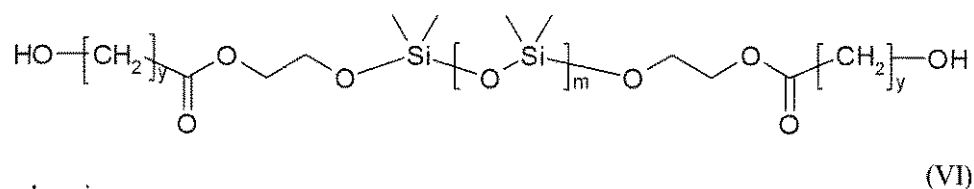
wherein

m is an integer from 5 to 15;

Z is H or methyl; and

n and o is an integer from 1 to 12.

Another embodiment of the present invention is the above aqueous formulation, wherein said polyorganosiloxane a2) containing hydroxyl groups is a compound of the general formula (VI)



wherein

m is an integer from 5 to 15; and

y is an integer from 2 to 4.

Another embodiment of the present invention is the above aqueous formulation, wherein said polyorganosiloxane a2) having the general formula (I) has a number-average molecular weight in the range of from 200 to 3,000 g/mol and an average OH functionality of at least 1.8.

Another embodiment of the present invention is the above aqueous formulation, wherein said polyorganosiloxane a2) having the general formula (I) has a number-average molecular weight in the range of from 250 to 2,250 g/mol.

Another embodiment of the present invention is the above aqueous formulation, wherein said inorganic particles B) are selected from the group consisting of inorganic oxides, mixed oxides, carbides, borides and nitrides of elements of main group II to IV and/or elements of subgroup I to VIII of the periodic table, including the lanthanides.

Another embodiment of the present invention is the above aqueous formulation, wherein said inorganic particles B) are inorganic nanoparticles in a colloidal dispersion form in organic solvents or in water.

Another embodiment of the present invention is the above aqueous formulation, wherein said inorganic particles B) are inorganic particles in the form of aqueous formulations.

Another embodiment of the present invention is the above aqueous formulation, wherein said inorganic particles B) are surface-modified inorganic nanoparticles.

Yet another embodiment of the present invention is an aqueous coating composition comprising the above aqueous formulation and at least one crosslinking agent D).

Yet another embodiment of the present invention is an aqueous two-component coating composition comprising the above aqueous formulation and a polyisocyanate.

Yet another embodiment of the present invention is a clear lacquer comprising the above aqueous formulation.

DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention therefore provides aqueous formulations comprising

- A) a silane-modified copolymer a1) and polyorganosiloxanes a2) containing hydroxyl groups,
- B) inorganic particles which are optionally surface-modified and have an average particle size (z-mean), determined by means of dynamic light scattering in dispersion, of less than 200 nm and
- C) water.

The silane-modified copolymer a1) contains groups of the general formula (1)

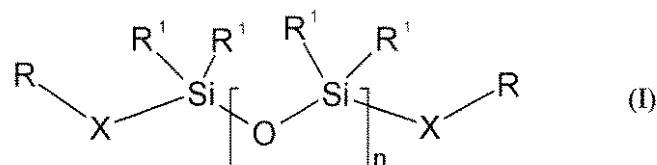


in which

R^1 is a C_2 - to C_8 -alkyl, preferably a C_3 - to C_6 -alkyl radical and

R^2 is (R^1O) or a C_1 - to C_5 -alkyl radical, preferably is (R^1O) or a C_1 - to C_3 -alkyl radical.

The polyorganosiloxanes a2) containing hydroxyl groups are compounds according to the general formula (I)



in which

X is an aliphatic, optionally branched C_1 to C_{10} radical, preferably a methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, iso-butyl or tert-butyl radical, particularly preferably a methyl radical, or

a $[-CH_2-O-(CH_2)_p-]Si$ unit, where $r = 1$ to 4, preferably where $r = 3$,

R is a $-CH(OH)Y$ group, in which

Y is a $-CH_2-N(R^2R^3)$ group, wherein

R^2 can be an H,

a methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl or cyclohexyl radical or a 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl or 3-hydroxypropyl radical and

R^3 can be a 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl or 3-hydroxypropyl radical,

R^1 can be identical or different and is hydrogen or a C_1 - to C_{10} -hydrocarbon radical optionally containing hetero atoms and

n is 1 to 40.

In a first embodiment (α), component a1) is a copolymer which is built up from

- I) a hydroxy-functional hydrophobic polymer containing as builder monomers
 - Ia) (meth)acrylic acid esters having C₁- to C₁₈-hydrocarbon radicals in the alcohol part and/or vinylaromatics and/or vinyl esters,
 - Ib) hydroxy-functional monomers and
 - IS1) silane-functional monomers which are capable of polymerization, and
- II) a hydroxy-functional hydrophilic polymer containing as builder components
 - IIa) (meth)acrylic acid esters having C₁- to C₁₈-hydrocarbon radicals in the alcohol part and/or vinylaromatics and/or vinyl esters,
 - IIb) hydroxy-functional monomers and
 - IIc) acid-functional monomers.

This embodiment (α) is preferred.

In a further embodiment (β), component a1) is a copolymer which is built up from

- I) a hydroxy-functional hydrophobic polymer containing as builder monomers
 - Ia) (meth)acrylic acid esters having C₁- to C₁₈-hydrocarbon radicals in the alcohol part and/or vinylaromatics and/or vinyl esters,
 - Ib) hydroxy-functional monomers and
- II) a hydroxy-functional hydrophilic polymer containing as builder components
 - IIa) (meth)acrylic acid esters having C₁- to C₁₈-hydrocarbon radicals in the alcohol part and/or vinylaromatics and/or vinyl esters,
 - IIb) hydroxy-functional monomers,
 - IIc) acid-functional monomers and
 - IIS1) silane-functional monomers which are capable of polymerization.

The content of monomers Ia)/IIa) in the copolymer a1) in embodiments (α) and (β) is 34.3 to 89.3 parts by wt., preferably 51.8 to 84.8 parts by wt. and particularly preferably 58 to 81 parts by wt., the content of monomers Ib)/IIb) in the copolymer a1) is 10 to 65 parts by wt., preferably 13.5 to 46.5 parts by wt. and particularly preferably 17 to 40 parts by wt., the content of monomers IIc) in the copolymer a1) is 0.6 to 12 parts by wt., preferably 1.2 to 5.5 parts by wt. and particularly preferably 1.25 to 3.5 parts by wt. and the content of monomers IS1)/IIS1) in the copolymer a1) is 0.1 to 12 parts by wt., preferably 0.5 to 5 parts by wt. and particularly preferably 0.75 to 3.5 parts by wt.

Suitable silane-functional monomers IS1) and IIS1) which are capable of polymerization are e.g. compounds of the general formula (2)



in which

R^1 is a C_2 - to C_8 -alkyl, preferably a C_3 - to C_6 -alkyl radical,

R^2 is (R^1O) or a C_1 - to C_5 -alkyl radical, preferably is (R^1O) or a C_1 - to C_3 -alkyl radical,

and/or compounds of the general formula (3)



in which

R^1 is a C_2 - to C_8 -alkyl, preferably a C_3 - C_6 -alkyl radical,

R^2 is (R^1O) or a C_1 - to C_5 -alkyl radical, preferably is (R^1O) or a C_1 - to C_3 -alkyl radical,

R^3 is H or CH_3 and

m is 1 to 4, preferably 3.

Examples of suitable silane-functional monomers IS1) and IIS1) which are capable of polymerization are vinyltriethoxysilane, vinyltris(isopropoxy)silane, vinyl-tris-(2-methoxy)silane, vinylmethyldiethoxysilane, vinylmethyldiisopropoxysilane, vinylthyldiethoxysilane, 3-(triethoxysilyl)-propyl methacrylate or 3-(tris-isopropoxysilyl)-propyl methacrylate, vinylphenyldiethoxysilane, vinylphenylmethylethoxysilane or vinyltri-t-butoxysilane. Vinyltris(isopropoxy)silane is preferred

It is likewise possible for component a1) (embodiment (γ)) to be a copolymer which is built up from

- I) a hydroxy-functional hydrophobic polymer containing as builder monomers
 - Ia) (meth)acrylic acid esters having C_1 - to C_{18} -hydrocarbon radicals in the alcohol part and/or vinylaromatics and/or vinyl esters,
 - Ib) hydroxy-functional monomers and
- II) a hydroxy-functional hydrophilic polymer containing as builder components
 - IIa) (meth)acrylic acid esters having C_1 - to C_{18} -hydrocarbon radicals in the alcohol part and/or vinylaromatics and/or vinyl esters,
 - IIb) hydroxy-functional monomers,
 - IIc) acid-functional monomers and
- IIS2) monomers which contain at least one epoxide function in addition to silane groups.

The content of monomers Ia)/IIa) in the copolymer a1) in embodiment (γ) is 33.8 to 88.8 parts by wt., preferably 49.1 to 83.9 parts by wt. and particularly preferably 56 to 79.5 parts by wt., the content of monomers Ib)/IIb) in the copolymer a1) is 10 to 65 parts by wt., preferably 13.5 to 48.3 parts by wt. and particularly preferably 17 to 40.5 parts by wt., the content of monomers IIC) in the copolymer a1) is 1 to 15 parts by wt., preferably 1.85 to 8 parts by wt. and particularly preferably 2.5 to 6.5 parts by wt. and the content of monomers IIS2) in the copolymer a1) is 0.2 to 12 parts by

wt., preferably 0.75 to 5.5 parts by wt. and particularly preferably 1 to 4.5 parts by wt.

Examples of suitable monomers IIS2) which contain at least one epoxide function in addition to silane groups are γ -glycidoxypropyltriethoxysilane, γ -glycidoxypropyl-tris-isopropoxysilane, γ -glycidoxypropyl-diethoxy-methylsilane, glycidoxypropyl-di-isopropoxy-methylsilane, β -(3,4-epoxycyclohexyl)-triethoxysilane, β -(3,4-epoxycyclohexyl)-tris-isopropoxysilane, β -(3,4-epoxycyclohexyl)-diethoxy-methylsilane, β -(3,4-epoxycyclohexyl)-di-isopropoxy-methylsilane, β -(3,4-epoxycyclohexyl)-diethoxy-ethylsilane or β -(3,4-epoxycyclohexyl)-di-isopropoxy-ethylsilane. γ -Glycidoxypropyltriethoxysilane, γ -glycidoxypropyl-tris-isopropoxysilane, γ -glycidoxypropyl-diethoxy-methylsilane, β -(3,4-epoxycyclohexyl)-triethoxysilane or β -(3,4-epoxycyclohexyl)-tris-isopropoxysilane is preferred and γ -glycidoxypropyl-tris-isopropoxysilane, γ -glycidoxypropyl-diethoxy-methylsilane and β -(3,4-epoxycyclohexyl)-tris-isopropoxysilane are particularly preferred.

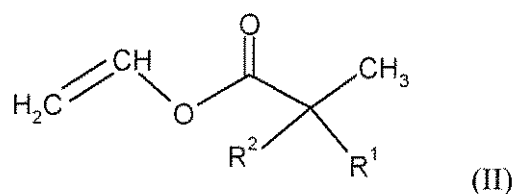
Suitable monomers Ia)/IIa) are the esterification products of acrylic or methacrylic acid with simple alcohols, e.g. ethyl acrylate, ethyl methacrylate, n-butyl acrylate, iso-butyl acrylate, tert-butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, methyl methacrylate, n-butyl methacrylate, iso-butyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, cyclohexyl acrylate or cyclohexyl methacrylate, and vinylphenyls, such as styrene, vinyltoluene, α -methylstyrene or mixtures of these and other monomers.

Further compounds of the (meth)acrylic acid ester type which are suitable as monomers Ia)/IIa) are the esters of acrylic acid or methacrylic acid with linear aliphatic monools having eight carbon atoms, such as e.g. the so-called fatty alcohols (monools), or with linear aliphatic saturated alcohols which are derived from naturally occurring fatty acids, such as lauryl (C₁₂), myristyl (C₁₄), palmityl (C₁₆) or stearyl (C₁₈) alcohol. Aliphatic saturated alcohols which are likewise suitable are e.g. n-octanol, nonanol or n-decanol. Suitable monomers of the (meth)acrylic acid ester type which contain an aliphatic radical having at least eight carbon atoms are e.g. n-octyl acrylate, nonyl acrylate, n-decyl acrylate, lauryl

acrylate, myristyl acrylate, palmityl acrylate, stearyl acrylate and the corresponding methacrylic acid derivative.

Monomers of the above-mentioned type which are furthermore suitable are esters of acrylic acid or methacrylic acid with cycloaliphatic alcohols (monools) having at least 10 carbon atoms, such as e.g. i-bornyl acrylate, i-bornyl methacrylate, dihydroxydicyclopentadienyl acrylate or 3,3,5-trimethylcyclohexyl methacrylate.

Suitable monomers Ia/IIa) are furthermore the esterification products of vinyl alcohol with linear or branched aliphatic carboxylic acids, such as, for example, vinyl acetate, vinyl propionate or vinyl butyrate. Vinyl esters which are preferred are those of branched aliphatic carboxylic acids of the general formula (II)



in which R^1 and R^2 are saturated alkyl groups containing together 6, 7 or 8 C atoms, corresponding to the compounds VeoVaTM 9, 10 and 11.

The monomers mentioned differ with respect to the glass transition temperature of their homopolymers:

Monomer	T _G [°C]
VeoVa TM 9	+ 70
VeoVa TM 10	- 3
VeoVa TM 11	- 40

Preferred monomers Ia)/IIa) are n-butyl acrylate, iso-butyl acrylate, tert-butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, methyl methacrylate, n-butyl methacrylate, iso-butyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, cyclohexyl acrylate, cyclohexyl methacrylate,

i-bornyl acrylate, i-bornyl methacrylate and styrene, and n-butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, methyl methacrylate, n-butyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, i-bornyl acrylate, i-bornyl methacrylate and styrene are particularly preferred.

Further monomers which are capable of free-radical copolymerization can also optionally be employed as compounds of component Ia/IIa) in the preparation of copolymer a1). These can be, for example, derivatives of acrylic or methacrylic acid, such as acrylamide, methacrylamide, acrylonitrile or methacrylonitrile. Vinyl ethers or vinyl acetates are furthermore optionally possible. Possible further components Ia/IIa) which are optionally to be employed in minor amounts are (meth)acrylate monomers which are difunctional or more than difunctional and/or vinyl monomers, such as e.g. hexanediol di(meth)acrylate or divinylbenzene.

Suitable hydroxy-functional monomers Ib)/IIb) are e.g. 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 4-hydroxybutyl acrylate or 4-hydroxybutyl methacrylate. Preferred monomers Ib)/IIb) are 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate or 4-hydroxybutyl acrylate and mixtures of these compounds.

Suitable olefinically unsaturated acid-functional monomers IIc) are sulfonic or carboxylic acid-functional monomers, preferably carboxylic acid-functional monomers, such as acrylic acid, methacrylic acid, β -carboxyethyl acrylate, crotonic acid, fumaric acid, maleic anhydride, itaconic acid or monoalkyl esters of dibasic acids or anhydrides, such as e.g. maleic acid monoalkyl esters, and acrylic or methacrylic acid are particularly preferred.

Unsaturated compounds which can undergo free-radical polymerization and have phosphate or phosphonate, or sulfonic acid or sulfonate groups, such as are described e.g., in WO-A 00/39181 (p. 8, l. 13 - p. 9, l. 19) are furthermore also suitable as compounds of component IIc).

Suitable initiators for the polymerization reaction are organic peroxides, such as di-tert-butyl peroxide, di-tert-amyl peroxide or tert-butyl peroxy-2-ethylhexanoate, and azo compounds, such as azodiisobutyric acid nitrile (AIBN). The amounts of

initiator employed depend on the desired molecular weight. For reasons of process reliability and easier handling, peroxide initiators can also be employed as a solution in suitable organic solvents of the type mentioned in the following.

The preparation of the copolymer a1) is carried out by a copolymerization, initiated by free radicals, of the monomer mixture I) and II) in organic solvent (mixtures). The amount of organic solvents is chosen such that the resulting solutions of the copolymers a1) have a solids content of from 95 to 60 wt.%, preferably 92.5 to 80 wt.%.

The procedure for polymerization of the unsaturated monomers is familiar per se to the person skilled in the art. Typically, for this, a suitable solvent is initially introduced into a reaction vessel and the unsaturated monomers are polymerized in the feed process using a free radical initiator.

Possible suitable organic solvents are any desired solvents known in lacquer technology, preferably those which are conventionally employed as co-solvents in aqueous dispersions, such as e.g. alcohols, ethers, alcohols containing ether groups, esters, ketones or non-polar hydrocarbons, e.g. aliphatic or aromatic hydrocarbons or mixtures of these solvents.

The preparation of component a1) in embodiment (α) or (β) is carried out by a two-stage addition and polymerization of the monomer mixtures I) and II) in the sequence mentioned. In this context, in a first step (i) a hydroxy-functional hydrophobic polymer I) having an OH number of from 12 to 250 mg of KOH/g of solid, preferably from 50 to 200 mg of KOH/g of solid, is prepared from the monomers Ia) and Ib). In a subsequent step (ii), the hydroxy-functional hydrophilic polymer II) is prepared from the monomers IIa) to IIc) in the solution of the polymer I) obtained from step (i), this hydroxy-functional hydrophilic polymer II) having an OH number of from 20 to 250 mg of KOH/g of solid, preferably from 120 to 220 mg of KOH/g of solid, and an acid number of from 50 to 250 mg of KOH/g of solid, preferably from 110 to 200 mg of KOH/g of solid. Silane-functional monomers IS1) are copolymerized accordingly with monomer mixture Ia) and Ib), or IIS2) with monomer mixture IIa), IIb) and IIc).

The preparation of component a1) in embodiment (γ) is carried out by a two-stage addition and polymerization of the monomer mixtures I) and II) in the sequence mentioned. In this context, in a first step (i) a hydroxy-functional hydrophobic polymer I) having an OH number of from 12 to 250 mg of KOH/g of solid, preferably from 50 to 200 mg of KOH/g of solid, is prepared from the monomers Ia) and Ib). In a subsequent step (ii), the hydroxy-functional hydrophilic polymer II) is prepared from the monomers IIa) to IIc) and IIS2) in the solution of the polymer I) obtained from step (i). In this step, according to the free-radical polymerization of components IIa) to IIc), the reaction of the epoxide groups of IIS2) with free carboxylic acid group is carried out simultaneously. This reaction can optionally be catalyzed by suitable esterification catalysts, such as e.g. dibutyltin dilaurate or tin dioctoate. The hydroxy-functional hydrophilic polymer II) has an OH number of from 20 to 250 mg of KOH/g of solid, preferably from 120 to 220 mg of KOH/g of solid and an acid number of from 50 to 250 mg of KOH/g of solid, preferably from 110 to 200 mg of KOH/g of solid.

The copolymers a1) have molecular weights of from 1,000 to 50,000 Da, preferably from 1,200 to 20,000 Da and particularly preferably from 1,500 to 12,500 Da.

Organic amines or water-soluble inorganic bases can be employed for neutralization of the carboxyl groups copolymerized into the copolymer a1). N-Methylmorpholine, triethylamine, dimethylethanolamine, dimethylisopropanolamine, methyl-diethanolamine, triethanolamine or ethyldiisopropylamine are preferred. Diethyl-ethanolamine, butanolamine, morpholine, 2-aminomethyl-2-methyl-propanol or isophoronediamine are likewise suitable.

The neutralizing agent is added in amounts such that the degree of neutralization is 70 to 130 %, preferably 90 to 105 % of the carboxyl groups, an amount of neutralizing agent such that after conversion of all the carboxyl groups into the salt form free neutralizing agent is still present particularly preferably being added. This corresponds to a degree of neutralization of > 100 %.

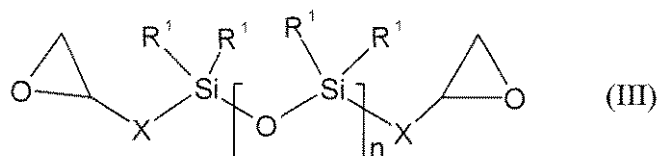
Suitable polyorganosiloxanes a2) of the general formula (I) containing hydroxyl groups are characterized by a number-average molecular weight of from 200 to 3,000 g/mol and an average OH functionality of ≥ 1.8 .

The polyorganosiloxanes a2) of the general formula (I) containing hydroxyl groups preferably have number-average molecular weights of from 250 to 2,250 g/mol, particularly preferably from 350 to 1,500 g/mol.

The polyorganosiloxanes a2) of the general formula (I) containing hydroxyl groups are obtainable by reacting corresponding epoxy-functional polyorganosiloxanes with hydroxyalkyl-functional amines, preferably in a stoichiometric ratio of epoxide group to amino function.

The epoxy-functional siloxanes employed for this preferably contain 1 to 4, particularly preferably 2 epoxide groups per molecule. They furthermore have number-average molecular weights of from 150 to 2,000 g/mol, preferably from 250 to 1,500 g/mol, very particularly preferably from 250 to 1,250 g/mol.

Preferred epoxy-functional siloxanes are α,ω -epoxysiloxanes corresponding to the formula (III)



in which

X is an aliphatic, optionally branched C_1 to C_{10} radical, preferably a methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, iso-butyl or tert-butyl radical, particularly preferably a methyl radical, or

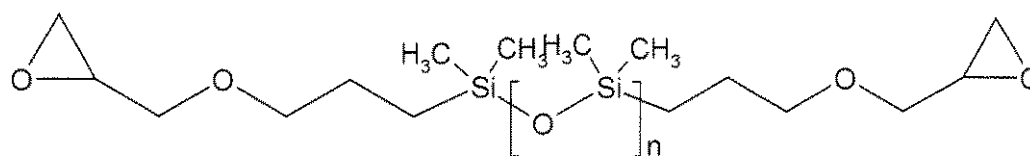
a $[-CH_2-O-(CH_2)_p-Si]$ unit, where $r = 1$ to 4, preferably where $r = 3$,

R^1 can be identical or different and is hydrogen or a C_1 - to C_{10} -hydrocarbon radical optionally containing hetero atoms and

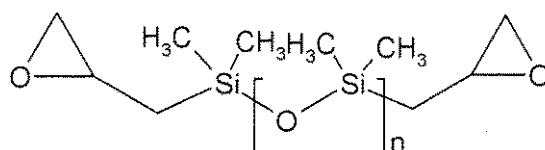
n is 1 to 40.

R^1 in the formulae (I) and (III) is preferably phenyl, alkyl, aralkyl, fluoroalkyl, alkylethylene-copropylene oxide groups or hydrogen, wherein phenyl or methyl groups are particularly preferred. R^1 is very particularly preferably a methyl group.

Suitable compounds corresponding to formula (III) are, for example, those of the formulae IIIa) and IIIb):



IIIa)



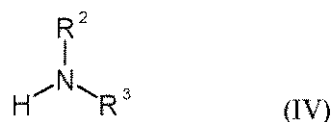
IIIb)

in which

n is an integer from 4 to 12, preferably from 6 to 9.

Examples of commercially obtainable products of this series are, for example, CoatOsil[®] 2810 (Momentive Performance Materials, Leverkusen, Germany) or Tegomer[®] E-Si2330 (Tego Chemie Service GmbH, Essen, Germany).

Suitable hydroxyalkyl-functional amines correspond to the general formula (IV)



in which

R^2 can be an H,

a methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl or cyclohexyl radical or a 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl or 3-hydroxypropyl radical and

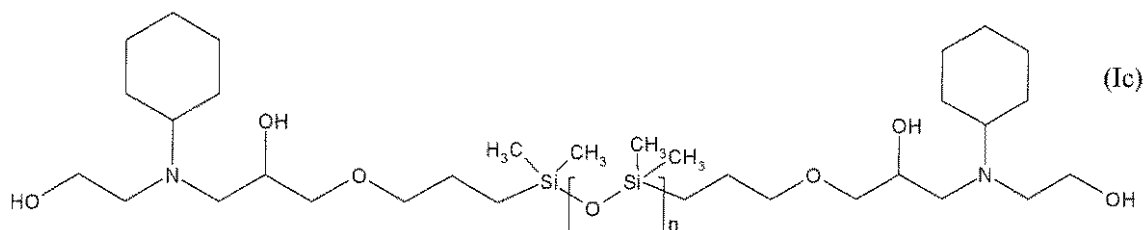
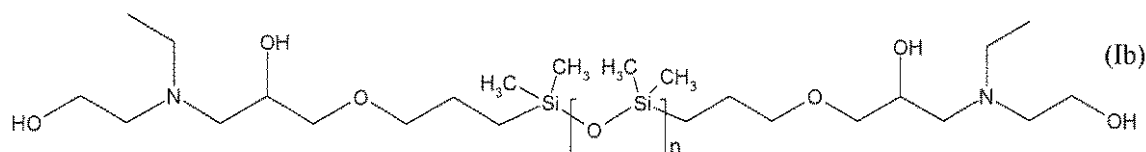
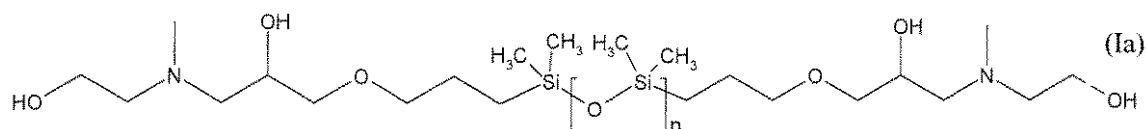
R^3 can be a 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl or 3-hydroxypropyl radical.

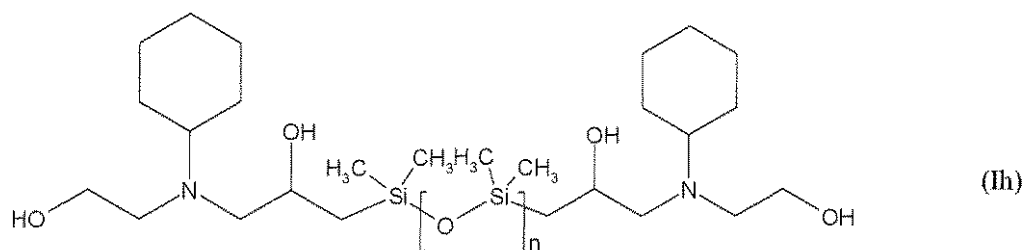
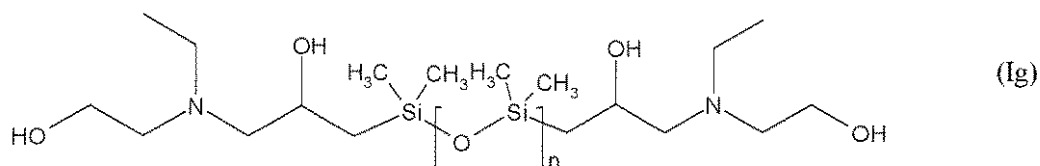
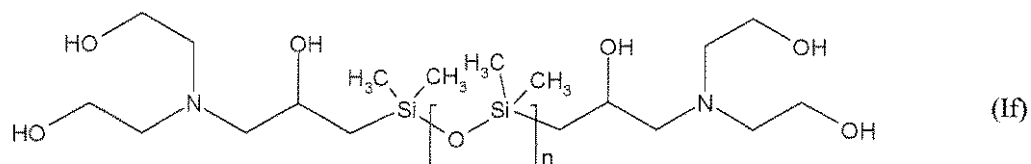
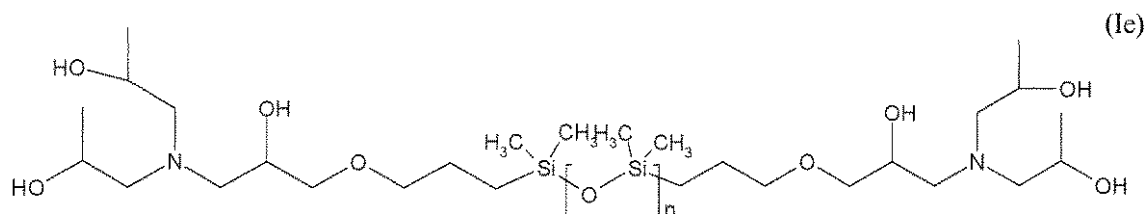
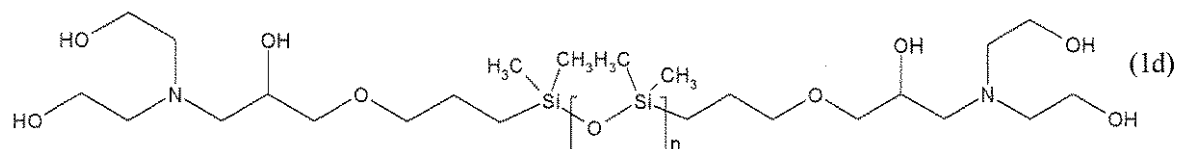
Preferred hydroxyalkylamines are ethanolamine, propanolamine, diethanolamine, diisopropanolamine, methylethanolamine, ethylethanolamine, propylethanolamine and cyclohexyl-ethanolamine. Diethanolamine, diisopropanolamine or cyclohexylethanolamine are particularly preferred. Diethanolamine is very particularly preferred.

For the preparation of component a2), the epoxy-functional siloxane of the general formula (III) is optionally initially introduced into a solvent and then reacted with the required amount of the hydroxyalkylamine (IV) or a mixture of several hydroxyalkylamines (IV). The reaction temperature is typically 20 to 150 °C and is continued until no further free epoxide groups are detectable.

Hydroxyalkyl-functional siloxanes a2) of the formula (I) which have been obtained by the above-mentioned reaction of epoxy-functional polyorganosiloxanes with hydroxyalkylamines are particularly preferably employed.

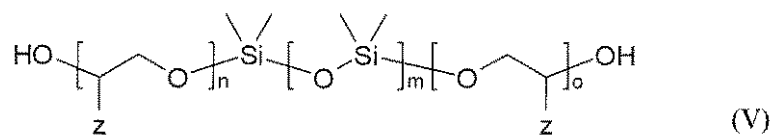
Particularly preferred polyorganosiloxanes a2) are, for example, those of the formulae Ia) to Ih):





wherein $n = 4$ to 12 , preferably 6 to 9 .

Siloxanes which are likewise suitable as component a2) are, for example, hydroxyalkyl-functional siloxanes (α,ω -carbinols) corresponding to the formula (V)



in which

m is 5 to 15,

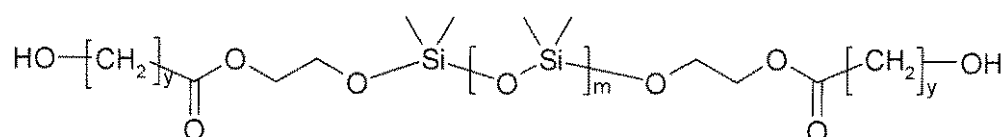
Z is H or methyl, preferably H and

n, o is 1 to 12, preferably 1 to 5.

Hydroxyalkyl-functional siloxanes (α,ω -carbinols) of the formula (V) preferably have number-average molecular weights of from 250 to 2,250 g/mol, particularly preferably from 250 to 1,500 g/mol, very particularly preferably from 250 to 1,250 g/mol. Examples of commercially obtainable hydroxyalkyl-functional siloxanes of the type mentioned are Baysilone[®] OF-OH 502 3 and 6 % strength (GE-Bayer Silicones, Leverkusen, Germany).

A further route for the preparation of suitable hydroxy-functional polyorganosiloxanes corresponding to component a2) is the reaction of the above-mentioned hydroxyalkyl-functional siloxanes of the α,ω -carbinol type of the formula (V) with cyclic lactones. Suitable cyclic lactones are, for example, ϵ -caprolactone, γ -butyrolactone or valerolactone.

This is effected in a ratio of OH groups to lactone functions of from 1:2 to 2:1, preferably in a stoichiometric ratio of OH groups to lactone functions. The hydroxyalkyl-functional siloxanes a2) obtained in this way are preferred. Examples of such a compound are polyorganosiloxanes a2) of the general formula (VI)



in which (VI)

m can be 5 to 15 and

y can be 2 to 4, preferably 4.

The polyorganosiloxanes a2) containing hydroxyl groups are preferably added to the resin melt of component a2) before dispersion thereof in water and incorporated homogeneously. The polyorganosiloxanes a2) containing hydroxyl groups are

particularly preferably incorporated into the resin melt of component a2) simultaneously with the component employed for neutralization of the carboxyl groups incorporated into the copolymer a1).

Possible particles B) are inorganic oxides, mixed oxides, hydroxides, sulfates, carbonates, carbides, borides and nitrides of elements of main group II to IV and/or elements of subgroup I to VIII of the periodic table, including the lanthanides. Preferred particles B) are silicon oxide, aluminium oxide, cerium oxide, zirconium oxide, niobium oxide and titanium oxide, and silicon oxide nanoparticles are particularly preferred.

The particles employed in B) preferably have average particles sizes, determined as the z-mean by means of dynamic light scattering in dispersion, of from 5 to 100 nm, particularly preferably 5 to 50 nm.

Preferably at least 75 %, particularly preferably at least 90 %, very particularly preferably at least 95 % of all the particles employed have the sizes defined above.

The optionally surface-modified nanoparticles B) are introduced during or after the preparation of the mixture of components a1) and a2). This can be carried out by simply stirring in the particles. However, the use of an increased dispersing energy, such as, for example, by ultrasound, jet dispersion or high-speed stirrers according to the rotor-stator principle, is also conceivable. Simple mechanical stirring-in is preferred.

The particles B) can in principle be employed both in powder form and in the form of colloidal suspensions or dispersions in suitable solvents. The inorganic nanoparticles B) are preferably employed in a colloidal disperse form in organic solvents (organosols) or in water.

Suitable solvents for the organosols are methanol, ethanol, i-propanol, acetone, 2-butanone, methyl isobutyl ketone, butyl acetate, ethyl acetate, 1-methoxy-2-propyl acetate, toluene, xylene, 1,4-dioxane, diacetone alcohol, ethylene glycol n-propyl ether or any desired mixtures of such solvents. Suitable organosols have a solids content of from 10 to 60 wt.%, preferably 15 to 50 wt.%. Suitable organosols are,

for example, silicon dioxide organosols, such as are obtainable e.g. under the trade names Organosilicasol[®] and Suncolloid[®] (Nissan Chem. Am. Corp.) or under the name Highlink[®]NanO G (Clariant GmbH).

If the nanoparticles are employed in organic solvents (organosols), these are mixed with the mixture of components a1) and a2) before dispersion thereof with water. The resulting mixtures are then dispersed in water by addition of water or by transfer into water. The mixing of the organosols with the mixture of components a1) and a2) can be carried out either before or after neutralization of the carboxyl groups polymerized into the mixture of components a1) and a2). If required, the organic solvent of the organosol can be removed by distillation before or after the dispersing with water, preferably after the dispersing with water.

In the context of the present invention, inorganic particles B) are furthermore preferably used in the form of their aqueous formulations. The use of inorganic particles B) in the form of aqueous formulations of surface-modified inorganic nanoparticles is particularly preferred. These can be modified by silanization, for example, before or at the same time as the incorporation into the silane-modified polymeric organic binder or an aqueous dispersion of the silane-modified polymeric organic binder. This method is known in principle from the literature and is described, for example, in DE-A 19846660 or WO 03/44099.

The surface of the inorganic nanoparticles can furthermore be modified adsorptively/associatively by surfactants or block copolymers, as described, for example, in WO 2006/008120.

Preferred surface modification is the silanization with alkoxysilanes and/or chlorosilanes. Partial modification with γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane corresponding to WO 2004/035474 is particularly preferred.

Preferred aqueous commercial nanoparticle dispersions are Levasils[®] (H.C. Starck GmbH, Goslar, Germany) and Bindzils[®] (EKA Chemical AB, Bohus, Sweden). Aqueous dispersions of Bindzil[®] CC 15, Bindzil[®] CC 30 and Bindzil[®] CC 40 from EKA (EKA Chemical AB, Bohus, Sweden) are particularly preferably employed.

If the nanoparticles are employed in aqueous form, these are added to the aqueous dispersions of the copolymers a1). In a further embodiment, the aqueous nanoparticle colloids are added to the copolymers a1) after neutralization of the carboxyl groups polymerized into the mixture of components a1) and a2) and the mixture is optionally then diluted further with water.

The aqueous formulations according to the invention can be processed to aqueous coating compositions. In this context, by combination with crosslinking agents D), depending on the reactivity or, where appropriate, blocking of the crosslinking agents, both one-component lacquers and two-component lacquers can be prepared. One-component lacquers in the context of the present invention are to be understood here as meaning coating compositions in which the binder component and crosslinking component can be stored together without a crosslinking reaction taking place to an extent which is noticeable or harmful for the later application. The crosslinking reaction takes place only on application after activation of the crosslinking agent. This activation can be effected e.g. by increasing the temperature. Two-component lacquers in the context of the present invention are understood as meaning coating compositions in which the binder component and crosslinking component must be stored in separate vessels because of their high reactivity. The two components are mixed only shortly before application and then in general react without additional activation. However, catalysts can also be employed or higher temperatures applied in order to accelerate the crosslinking reaction.

The present invention therefore also provides aqueous coating compositions comprising the aqueous formulations according to the invention and at least one crosslinking agent D).

Suitable crosslinking agents D) are, for example, polyisocyanate crosslinking agents, amide- and amine-formaldehyde resins, phenolic resins and aldehyde and ketone resins.

Preferred crosslinking agents D) are free or blocked polyisocyanates, which can optionally be hydrophilically modified, and/or non-blocked polyisocyanates which are at least partly hydrophilically modified.

The present invention likewise provides aqueous two-component (2C) coating compositions comprising the aqueous formulations according to the invention and a polyisocyanate. Preferably, at least a proportion of the polyisocyanate is hydrophilically modified.

Suitable polyisocyanates are difunctional isocyanates, such as e.g. isophorone-diisocyanate, hexamethylene-diisocyanate, 2,4- or 2,6-diisocyanatotoluene, 4,4'-diphenylmethane-diisocyanate and/or higher molecular weight trimers thereof, biurets, urethanes, iminooxadiazinedione and/or allophanates. The use of low-viscosity, optionally hydrophilized polyisocyanates of the above-mentioned type based on aliphatic or cycloaliphatic isocyanates is particularly preferred.

For the blocking, the above-mentioned polyisocyanates are reacted with blocking agents, such as e.g. methanol, ethanol, butanol, hexanol, benzyl alcohol, acetoxime, butanone oxime, caprolactam, phenol, diethyl malonate, dimethyl malonate, dimethylpyrazole, triazole, dimethyltriazole, ethyl acetoacetate, diisopropylamine, dibutylamine, tert-butylbenzylamine, cyclopentanone carboxyethyl ester, dicyclohexylamine and/or tert-butylisopropylamine.

The non-blocked and blocked polyisocyanates can also be converted into a water-dispersible form by incorporation of hydrophilic groups, such as e.g. carboxylate, sulfonate and/or polyethylene oxide structures, and employed in this way in combination with the formulations according to the invention. The blocked polyisocyanates mentioned can also be prepared co-using hydroxy- or amino-functional, also higher molecular weight components, such as e.g. diols, triols, amino alcohols, polyesters, polyethers, polycarbonates and mixtures of the raw materials mentioned and/or other raw materials.

The polyisocyanates employed as crosslinking agent D) in general have a viscosity at 23 °C of from 10 to 5,000 mPas and, if desired for adjusting the viscosity, can also be employed as a mixture with small amounts of inert solvents.

The use of mixtures of various crosslinking agents D) is of course also possible in principle.

The conventional auxiliary substances and additives of lacquer technology, such as e.g. defoaming agents, thickening agents, pigments, dispersing auxiliaries, catalysts, skin prevention agents, antisetling agents or emulsifiers, can be added before, during or after the preparation of the aqueous formulations according to the invention.

The aqueous coating compositions comprising the formulations according to the invention are suitable for all fields of use in which aqueous paint and coating systems with high requirements on the resistance of the films are used, e.g. for coating of mineral building material surfaces, lacquering and sealing of wood and wood materials, coating of metallic surfaces (metal coating), coating and lacquering of asphalt- or bitumen-containing coverings, lacquering and sealing of diverse surfaces of plastic (coating of plastics) and as high gloss lacquers.

The aqueous coating compositions comprising the formulations according to the invention are employed for the preparation of primers, fillers, pigmented or transparent top lacquers, clear lacquers and high gloss lacquers as well as one-coat lacquers, which can be used in individual or series application, e.g. in the field of industrial lacquering and automobile first and repair lacquering.

Curing of the aqueous coating compositions comprising the formulations according to the invention is typically carried out in this context at temperatures of from 0 to 160 °C, preferably from 18 to 130 °C.

These coatings have, together with very good optical properties of the film, a high level of scratch resistance, resistance to solvents and chemicals, good weather resistance, high hardness and rapid drying.

The coatings can be produced by the various spraying processes, such as, for example, pneumatically or by airless or electrostatic spraying processes, using one- or optionally two-component spraying installations. However, the lacquers and coating compositions comprising the aqueous coating compositions according to the invention can also be applied by other methods, for example by brushing, rolling or knife coating.

All the references described above are incorporated by reference in their entireties for all useful purposes.

While there is shown and described certain specific structures embodying the invention, it will be manifest to those skilled in the art that various modifications and rearrangements of the parts may be made without departing from the spirit and scope of the underlying inventive concept and that the same is not limited to the particular forms herein shown and described.

EXAMPLES

Unless noted otherwise, the per cent data are to be understood as per cent by weight.

The hydroxyl number (OH number) was determined in accordance with DIN 53240-2.

The viscosity was determined by means of a rotary viscometer "Paar Physica MCR51" in accordance with DIN EN ISO 3219.

The acid number was determined in accordance with DIN EN ISO 2114.

Determination of the particle size

The particle sizes were determined by means of dynamic light scattering using an HPPS particle size analyzer (Malvern, Worcestershire, UK). The evaluation was performed via the Dispersion Technology software 4.10. To avoid multiple scattering, a highly dilute dispersion of the nanoparticles was prepared. One drop of a dilute nanoparticle dispersion (approx. 0.1 - 10 %) was introduced into a cell containing approx. 2 ml of the same solvent as the dispersion, the cell was shaken and measurement was carried out in the HPPS analyzer at 20 to 25 °C. As is generally known to the person skilled in the art, the relevant parameters of the dispersing medium - temperature, viscosity and refractive index - were entered into the software beforehand. In the case of organic solvents, a glass cell was employed. An intensity- and volume-particle diameter curve and the z-mean for the particle diameter were obtained as the result. It was ensured that the polydispersity index was < 0.5.

- Bayhydur[®] XP 2655: hydrophilic aliphatic polyisocyanate based on hexamethylene-diisocyanate, isocyanate content: 21.2 ± 0.5 % (Bayer MaterialScience AG/Leverkusen, Germany)
- Bindzil[®] CC40: 40 % strength colloiddally disperse surface-modified silicon dioxide in water, average particle size 12 nm (EKA Chemical AB, Bohus, Sweden)
- Byk[®] 325: flow auxiliary (Byk-Chemie GmbH, Wesel, Germany)
- Byk[®] 345: wetting additive (Byk-Chemie GmbH, Wesel, Germany)
- Desmodur[®] XP 2410: aliphatic polyisocyanates, isocyanate content: 23.5 ± 0.5 % (Bayer MaterialScience AG/Leverkusen, Germany)
- Dowanol[®] PnB: solvent (Dow Chem. Corp., Horgen, Switzerland)
- Rhodiasolv[®] RPDE: solvent (Rhodia Syntech GmbH, Frankfurt a. M., Germany)
- CoatOsil[®] 2810: epoxy-functional polydimethylsiloxane, epoxide content 11.4 % (Momentive Performance Materials, Leverkusen, DE)
- CoatOsil[®] 1706: vinyltris(isopropoxy)silane (Momentive Performance Materials, Leverkusen, DE)

Example 1 Hydroxy-functional polydimethylsiloxane

In accordance with WO 2007/025670 (preparation of polyol I, p. 14), 770 g of the epoxy-functional polydimethylsiloxane CoatOsil[®] 2810 were initially introduced into the reaction vessel and preheated to 80 °C, and 231 g of diethanolamine were added. This mixture was then stirred at 100 °C for 2 hours. The product had an epoxide content of < 0.01 %, an OH number of approx. 365 mg of KOH/g (11.1 %) and a viscosity at 23 °C of approx. 2,900 mPas.

Example 2 Comparison example

220 g of Dowanol[®] PnB were initially introduced into a 5 l reaction vessel with a stirring, cooling and heating device and were heated up to 138 °C. A mixture 1) of

4 g of di-tert-butyl peroxide in 4 g of Dowanol® PnB was added dropwise at this temperature in the course of 30 minutes. Immediately thereafter, a mixture 2) of 298.3 g of i-bornyl methacrylate, 292.0 g of hydroxyethyl acrylate, 169.8 g of butyl methacrylate, 139 g of styrene and 90.4 g of 2-ethylhexyl acrylate was metered in during the course of 3.5 hours, and immediately thereafter a mixture 3) of 63.8 g of styrene, 90 g of hydroxyethyl acrylate, 50 g of butyl acrylate and 28.7 g of methacrylic acid was metered in during the course of 1.5 hours. In parallel with mixture 2) and 3), a mixture 4) of 14.5 g of di-tert-butyl peroxide in 14.5 g of Dowanol® PnB was metered in over a period of 5 hours. A mixture 5) of 4 g of di-tert-butyl peroxide in 4 g of Dowanol® PnB was then metered in over a period of 1 hour. The mixture was then cooled to 100 °C and 31.2 g of N,N-dimethylethanolamine were added. After homogenizing for 30 minutes, dispersing was carried out with 1,245 g of water at 80 °C over a period of 2 hours. A copolymer dispersion having the following data was obtained:

OH content (calculated for solids)	4.5 %
Acid number (for solids)	18.6 mg of KOH/g
Solids content	44.9 %
Viscosity	2.050 mPas _{23 °C}
pH (10 % strength in water)	8.0
Degree of neutralization	105 %
Average particle size	105 nm
Cosolvent	7.4 wt. %

Example 3 According to the invention

220 g of Dowanol® PnB were initially introduced into a 5 l reaction vessel with a stirring, cooling and heating device and were heated up to 138 °C. A mixture 1) of 4 g of di-tert-butyl peroxide in 4 g of Dowanol® PnB was added dropwise at this temperature in the course of 30 minutes. Immediately thereafter, a mixture 2) of 298.3 g of i-bornyl methacrylate, 292.0 g of hydroxyethyl acrylate, 169.8 g of butyl methacrylate, 126.5 g of styrene, 90.4 g of 2-ethylhexyl acrylate and 12.5 g of vinyltris(isopropoxysilane (CoatOSil® 1706) was metered in during the course of 3.5 hours, and immediately thereafter a mixture 3) of 63.8 g of styrene, 90 g of

hydroxyethyl acrylate, 50 g of butyl acrylate and 28.7 g of methacrylic acid was metered in during the course of 1.5 hours. In parallel with mixture 2) and 3), a mixture 4) of 14.5 g of di-tert-butyl peroxide in 14.5 g of Dowanol® PnB was metered in over a period of 5 hours. A mixture 5) of 4 g of di-tert-butyl peroxide in 4 g of Dowanol® PnB was then metered in over a period of 1 hour. The mixture was then cooled to 100 °C and 31.2 g of N,N-dimethylethanolamine and 12.5 g of hydroxy-functional polydimethylsiloxane Example 1 were added. After homogenizing for 30 minutes, dispersing was carried out with 1,260 g of water at 80 °C over a period of 2 hours. A copolymer dispersion having the following data was obtained:

OH content (calculated for solids)	4.6 %
Acid number (solids)	20.1 mg of KOH/g
Solids content	40.2 %
Viscosity	1,800 mPas _{23 °C}
pH (10 % strength in water)	8.0
Degree of neutralization	105 %
Average particle size	160 nm
Cosolvent	7.2 wt. %

Example 4 According to the invention

220 g of Dowanol® PnB were initially introduced into a 5 l reaction vessel with a stirring, cooling and heating device and were heated up to 138 °C. A mixture 1) of 4 g of di-tert-butyl peroxide in 4 g of Dowanol® PnB was added dropwise at this temperature in the course of 30 minutes. Immediately thereafter, a mixture 2) of 298.3 g of i-bornyl methacrylate, 292.0 g of hydroxyethyl acrylate, 169.8 g of butyl methacrylate, 126.5 g of styrene, 90.4 g of 2-ethylhexyl acrylate and 12.5 g of vinyltris(isopropoxysilane (CoatOSil® 1706) was metered in during the course of 3.5 hours, and immediately thereafter a mixture 3) of 63.8 g of styrene, 90 g of hydroxyethyl acrylate, 50 g of butyl acrylate and 28.7 g of methacrylic acid was metered in during the course of 1.5 hours. In parallel with mixture 2) and 3), a mixture 4) of 14.5 g of di-tert-butyl peroxide in 14.5 g of Dowanol® PnB was metered in over a period of 5 hours. A mixture 5) of 4 g of di-tert-butyl peroxide in

4 g of Dowanol[®] PnB was then metered in over a period of 1 hour. The mixture was then cooled to 100 °C and 31.2 g of N,N-dimethylethanolamine and 12.5 g of hydroxy-functional polydimethylsiloxane Example 1 were added. After homogenizing for 30 minutes, dispersing was carried out with a mixture of 875 g of Bindzil[®] CC40 and 1,575 g of water at 80 °C over a period of 2 hours. A copolymer dispersion having the following data was obtained:

OH content (calculated for solids)	3.6 %
Acid number (solids)	24.0 mg of KOH/g
Solids content	40.4 %
Viscosity	1,460 mPas _{23 °C}
pH (10 % strength in water)	8.7
Degree of neutralization	105 %
Average particle size	145 nm
Cosolvent	6.1 wt. %
SiO ₂ nanoparticles	8.8 wt. %

Example 5 Use as a clear lacquer

	A	B	C	D*	E*
Example 2 [pt. by wt.]	340.0		340.0		
Example 3 [pt. by wt.]		371.5		371.5	
Example 4 [pt. by wt.]					472.0
Byk [®] 345 [pt. by wt.]	2.8	2.8	3.3	3.2	3.2
Byk [®] 325 [pt. by wt.]	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0
Bindzil [®] CC40 [pt. by wt.]			105.5	105.5	
Water [pt. by wt.]	70.4	35.6	50.9	12.5	15.9
Desmodur [®] XP 2410 [pt. by wt.]	74.6	74.6	74.6	74.6	74.6
Bayhydur [®] XP 2655 [pt. by wt.]	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3
Lacquer properties					
SiO ₂ nanoparticles based on the lacquer resin [wt.%]	0	0	14.5	14.5	14.5
Gloss (20°)	87	87	81	86	88
Haze (60°)	9.5	9.5	45	9.5	9.0
Scratch resistance [Residual gloss %]	30	45	65	78	87

*according to the invention

Gloss and haze

The gloss was measured in accordance with DIN EN ISO 2813. The higher the gloss measurement value, the better the gloss. The haze was measured in accordance with DIN EN ISO 13803. The lower the haze value, the clearer the lacquer.

Scratch resistance

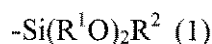
Testing of the scratch resistance of the clear lacquers prepared was carried out in accordance with DIN 55668.

The relative residual gloss in % reproduces how high the degree of gloss [20°] is after scratching in accordance with DIN 5668 compared with the degree of gloss before scratching. The higher this value, the better the scratch resistance.

As Examples 5 A to E clearly show, formulations D and E according to the invention are distinguished by a significantly higher scratch resistance, while retaining the good optical properties, in particular low haze.

CLAIMS

1. An aqueous formulation comprising
 - A) a silane-modified copolymer a1) and a polyorganosiloxane a2) containing hydroxyl groups;
 - B) optionally surface-modified inorganic particles having an average particle size (z-mean), as determined by means of dynamic light scattering in dispersion, of less than 200 nm; and
 - C) water.
2. The aqueous formulation of claim 1, wherein said silane-modified copolymer a1) comprises groups of general formula (1)



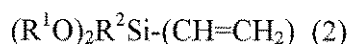
wherein

R^1 is a C_2 - to C_8 -alkyl radical; and

R^2 is (R^1O) or a C_1 - to C_5 -alkyl radical.

3. The aqueous formulation of claim 1, wherein said silane-modified copolymer a1) is a copolymer which is built up from
 - I) a hydroxy-functional hydrophobic polymer containing as builder monomers
 - Ia) (meth)acrylic acid esters having C_1 - to C_{18} -hydrocarbon radicals in the alcohol part and/or vinylaromatics and/or vinyl esters;
 - Ib) hydroxy-functional monomers; and
 - IS1) silane-functional monomers capable of polymerization;
 - and
 - II) a hydroxy-functional hydrophilic polymer containing as builder components

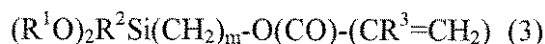
- IIa) (meth)acrylic acid esters having C₁- to C₁₈-hydrocarbon radicals in the alcohol part and/or vinylaromatics and/or vinyl esters;
 - IIb) hydroxy-functional monomers; and
 - IIc) acid-functional monomers.
4. The aqueous formulation of claim 1, wherein said silane-modified copolymer a1) is a copolymer which is built up from
- I) a hydroxy-functional hydrophobic polymer containing as builder monomers
 - Ia) (meth)acrylic acid esters having C₁- to C₁₈-hydrocarbon radicals in the alcohol part and/or vinylaromatics and/or vinyl esters; and
 - Ib) hydroxy-functional monomers;
 and
 - II) a hydroxy-functional hydrophilic polymer containing as builder components
 - IIa) (meth)acrylic acid esters having C₁- to C₁₈-hydrocarbon radicals in the alcohol part and/or vinylaromatics and/or vinyl esters;
 - IIb) hydroxy-functional monomers;
 - IIc) acid-functional monomers; and
 - IIS1) silane-functional monomers capable of polymerization.
5. The aqueous formulation of claim 3, wherein said silane-functional monomer IS1), which is capable of polymerization, is a compound of the general formula (2)



wherein

R¹ is a C₂- to C₈-alkyl radical; and

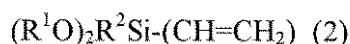
R^2 is (R^1O) or a C_1 - to C_5 -alkyl radical;
and/or a compound of the general formula (3)



wherein

R^1 is a C_2 - to C_8 -alkyl radical;
 R^2 is (R^1O) or a C_1 - to C_5 -alkyl radical;
 R^3 is H or CH_3 ; and
 m is 1 to 4.

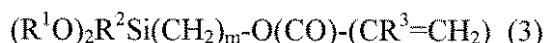
6. The aqueous formulation of claim 4, wherein said silane-functional monomer (IS1), which is capable of polymerization, is a compound of the general formula (2)



wherein

R^1 is a C_2 - to C_8 -alkyl radical; and
 R^2 is (R^1O) or a C_1 - to C_5 -alkyl radical;

and/or a compound of the general formula (3)



wherein

R^1 is a C_2 - to C_8 -alkyl radical;
 R^2 is (R^1O) or a C_1 - to C_5 -alkyl radical;
 R^3 is H or CH_3 ; and
 m is 1 to 4.

7. The aqueous formulation of claim 3, wherein said silane-functional monomer (IS1), which is capable of polymerization, is selected from the group consisting of vinyltriethoxysilane, vinyltris(isopropoxy)silane, vinyl-tris-(2-methoxyethoxy)silane, vinylmethyldiethoxysilane, vinylmethyldiisopropoxysilane, vinylthyldiethoxysilane, 3-(triethoxysilyl)-propyl methacrylate or 3-(tris-isopropoxysilyl)-propyl methacrylate, vinylphenyldiethoxysilane, vinylphenylmethylethoxysilane or vinyltri-*t*-butoxysilane.

8. The aqueous formulation of claim 4, wherein said silane-functional monomer

IIS1), which is capable of polymerization, is selected from the group consisting of vinyltriethoxysilane, vinyltris(isopropoxy)silane, vinyl-tris-(2-methoxyethoxy)silane, vinylmethyldiethoxysilane, vinylmethyldiisopropoxysilane, vinylthyldiethoxysilane, 3-(triethoxysilyl)-propyl methacrylate or 3-(tris-isopropoxysilyl)-propyl methacrylate, vinylphenyldiethoxysilane, vinylphenylmethylethoxysilane or vinyltri-t-butoxysilane.

9. The aqueous formulation of claim 1, wherein said silane-modified copolymer a1) is a copolymer which is built up from

I) a hydroxy-functional hydrophobic polymer containing as builder monomers

Ia) (meth)acrylic acid esters having C₁- to C₁₈-hydrocarbon radicals in the alcohol part and/or vinylaromatics and/or vinyl esters; and

Ib) hydroxy-functional monomers;

and

II) a hydroxy-functional hydrophilic polymer containing as builder components

IIa) (meth)acrylic acid esters having C₁- to C₁₈-hydrocarbon radicals in the alcohol part and/or vinylaromatics and/or vinyl esters;

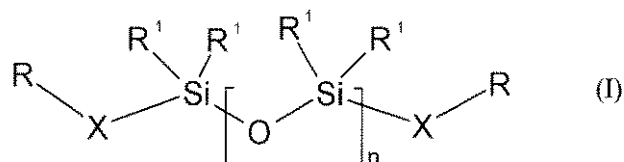
IIb) hydroxy-functional monomers;

IIc) acid-functional monomers; and

IIS2) monomers which contain at least one epoxide function in addition to silane groups.

10. The aqueous formulation of claim 9, wherein said monomers IIS2) are selected from the group consisting of γ -glycidoxypropyltriethoxysilane, γ -glycidoxypropyl-tris-isopropoxysilane, γ -glycidoxypropyl-diethoxy-

11. The aqueous formulation of claim 1, wherein said polyorganosiloxane a2) containing hydroxyl groups is a compound of the general formula (I)



X is an aliphatic, optionally branched C₁ to C₁₀ radical or a [-CH₂-O-(CH₂)_r-]Si unit, wherein r is an integer from 1 to 4;

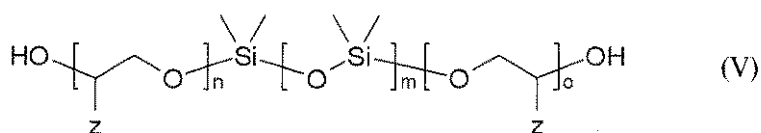
Y is a $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{R}^2\text{R}^3)$ group, wherein

R² is H or a methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, or cyclohexyl radical, or a 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, or 3-hydroxypropyl radical; and

R^3 is a 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, or 3-hydroxypropyl radical,

R¹ is, identically or differently, H or a C₁- to C₁₀-hydrocarbon radical optionally containing hetero atoms; and

12. The aqueous formulation of claim 1, wherein said polyorganosiloxane a2) containing hydroxyl groups is a compound of the general formula (V)

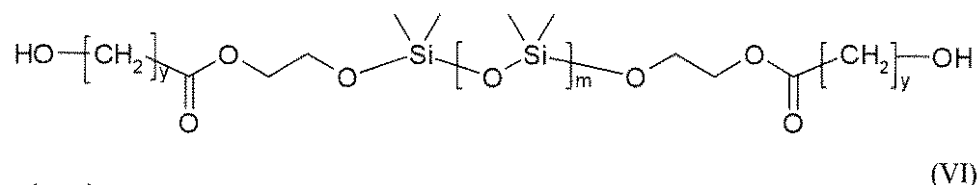


m is an integer from 5 to 15;

Z is H or methyl; and

n and o is an integer from 1 to 12.

13. The aqueous formulation of claim 1, wherein said polyorganosiloxane a2) containing hydroxyl groups is a compound of the general formula (VI)



wherein

m is an integer from 5 to 15; and

y is an integer from 2 to 4.

14. The aqueous formulation of claim 11, wherein said polyorganosiloxane a2) having the general formula (I) has a number-average molecular weight in the range of from 200 to 3,000 g/mol and an average OH functionality of at least 1.8.
15. The aqueous formulation of claim 11, wherein said polyorganosiloxane a2) having the general formula (I) has a number-average molecular weight in the range of from 250 to 2,250 g/mol.
16. The aqueous formulation of claim 1, wherein said inorganic particles B) are selected from the group consisting of inorganic oxides, mixed oxides, carbides, borides and nitrides of elements of main group II to IV and/or elements of subgroup I to VIII of the periodic table, including the lanthanides.
17. The aqueous formulation of claim 1, wherein said inorganic particles B) are inorganic nanoparticles in a colloidal dispersion form in organic solvents or in water.
18. The aqueous formulation of claim 1, wherein said inorganic particles B) are inorganic particles in the form of aqueous formulations.

19. The aqueous formulation of claim 1, wherein said inorganic particles B) are surface-modified inorganic nanoparticles.
20. An aqueous coating composition comprising the aqueous formulation of claim 1 and at least one crosslinking agent D).
21. An aqueous two-component coating composition comprising the aqueous formulation of claim 1 and a polyisocyanate.
22. A clear lacquer comprising the aqueous formulation of claim 1.

ABSTRACT

The invention relates to aqueous formulations comprising silane-modified polymeric binders having a siloxane content and inorganic nanoparticles, a process for the preparation thereof and the use thereof for the preparation of aqueous coating compositions.