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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Februar 2003 (06.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/010251 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C09D 133/10, 5/02, B05D 7/26, C09J 5/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/08169

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Juli 2002 (23.07.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 35 999.3 24. Juli 2001 (24.07.2001) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BASF COATINGS AG** [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **WOLTERING, Joachim** [DE/DE]; Althausweg 121, 48159 Münster (DE). **RAKA, Fatmir** [DE/DE]; Frauenstr. 34, 48143 Münster (DE). **RÖCKRATH, Ulrike** [DE/DE]; Vikarsbusch 8, 48308 Senden (DE). **SCHUMACHER, Ute** [DE/DE]; Marsweg 12, 48163 Münster (DE).

(74) Anwalt: **FITZNER, Uwe**; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*
— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

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

(54) **Title:** INTRINSICALLY-VISCOUS CLEAR-LACQUER SLURRY, METHOD FOR PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) **Bezeichnung:** STRUKTURVISKOSE KLARLACK-SLURRY, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) **Abstract:** Intrinsically-viscous clear-lacquer slurry, comprising solid and/or highly viscous particles which are dimensionally-stable under conditions of storage and application, containing methacrylate copolymers as binding agent, which, relative to a given methacrylate copolymer, comprises at least 90 wt. % of methacrylate comonomers, including (meth)acrylate comonomers with potentially ionic groups. The invention also relates to a method for production and use thereof.

(57) **Zusammenfassung:** Strukturviskose Klarlack-Slurry, enthaltend feste und/oder hochviskose, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel, die als Bindemittel Methacrylatcopolymerisate enthalten, die, bezogen auf ein gegebenes Methacrylatcopolymerisat, mindestens 90 Gew.-% Methacrylatcomonomere, inklusive potentiell ionische Gruppen aufweisende (Meth)Acrylatcomonomere, einpolymerisiert enthalten; Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

WO 03/010251 A1

Strukturviskose Klarlack-Slurry, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue strukturviskose Klarlack-Slurry. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung strukturviskoser Klarlack-Slurries. Desweiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen strukturviskosen Klarlack-Slurry für die Automobilerstlackierung, die Automobilreparaturlackierung, die Lackierung von Bauwerken im Innen- und Außenbereich, die Lackierung von Türen, Fenstern und Möbeln sowie die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating, die Kleinteilelackierung, die Imprägnierung und/oder Beschichtung elektrotechnischer Bauteile und Lackierung von weißer Ware. Nicht zuletzt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen strukturviskosen Klarlack-Slurries als Klebstoffe und Dichtungsmassen zur Herstellung von Klebschichten und Dichtungen, insbesondere auf den vorstehend genannten Gebieten.

Aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 17 086 A 1 ist eine Pulverklarlack- Slurry bekannt, die mit Hilfe eine Sekundärdispersionsverfahrens, bei dem die Dispergiervorrichtungen Druckentspannungshomogenisierdüsen enthalten, herstellbar ist. Als Bindemittel kommen Polyhydroxypolyester Polyhydroxypolycarbonate, Polyhydroxyurethane oder Polyhydroxypolyacrylate in Betracht. Bevorzugt werden Polyester/Polyacrylat-Polyole eingesetzt, bei denen der Polyacrylat-Anteil aus Methylmethacrylat, Styrol, Hydroxyethylmethacrylat, Butylmethacrylat und Acrylsäure hergestellt wird. Vorzugsweise weisen die Partikel der bekannten Klarlack-Slurry mittlere Teilchengröße von 0,23 bis 0,43 µm auf. Es ist notwendig, zur Stabilisierung zusätzlich zu der ionischer Stabilisierung auch noch externe Emulgatoren anzuwenden, die

die Beständigkeit der betreffenden Klarlackierungen gegenüber Wasser und Feuchtigkeit vermindern. Außerdem enthalten diese bekannten Klarlack-Slurries immer gewisse Mengen an organischen Cosolventien oder Verlaufmitteln, die nicht entfernt werden können, weil sie für die Verlaufseigenschaften des angetrockneten Films essentiell sind. Überdies sind zu ihrer Herstellung spezielle Vorrichtungen notwendig. Vor der Applikation der Klarlack-Slurries werden sie mit Hilfe von Verdickern auf die Applikationsviskosität eingestellt; ein komplexes Viskositätsverhalten wird indes nicht beschrieben.

Eine vergleichbare Klarlack-Slurry ist noch aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 899 282 A2 bekannt. Die bekannte Klarlack-Slurry kann nach einem Direktdispergierverfahren oder nach dem Phasenumkehrverfahren hergestellt werden. Mit dem Phasenumkehrverfahren ist das nachstehend aufgeführte Sekundärdispersionsverfahren gemeint. Wesentlich ist, daß bei der Herstellung eine Dispergiervorrichtung mit einer volumenbezogenen Dispergierleistung von 1 x 10 bis 9,8 x 10.000 W/cm^3 eingesetzt wird. Als Bindemittel kommen hydroxylgruppenhaltige Polyester und Polyacrylate in Betracht. Vorzugsweise werden Methacrylatcopolymerisate aus Methylmethacrylat, Styrol, Hydroxyethylmethacrylat, Butylmethacrylat oder Butylacrylat und Acrylsäure eingesetzt. Die bekannten Klarlack-Slurries benötigen zu ihrer Stabilisierung externe Emulgatoren; ein komplexes Viskositätsverhalten wird nicht beschrieben.

Hier hat die aus dem deutschen Patent DE 198 41 842 C 2 bekannte strukturviskose Klarlack-Slurry wesentliche Fortschritte mit sich gebracht.

Die bekannte strukturviskose Klarlack-Slurry ist von organischen Lösemitteln und externen Emulgatoren frei und enthält feste sphärische

Partikel einer mittleren Teilchengröße von 0,8 bis 20 µm und einer maximalen Teilchengröße von 30 µm, wobei die Klarlack-Slurry einen Gehalt an Ionen bildenden Gruppen von 0,05 bis 1 meq/g, einen Gehalt an Neutralisationsmitteln von 0,05 bis 1 meq/g und eine Viskosität von

(i) 50 bis 1000 mPas bei einer Scherrate von 1.000 s^{-1},

(ii) 150 bis 8.000 mPas bei einer Scherrate von 10 s^{-1} und

(iii) 180 bis 12.000 mPas bei einer Scherrate von 1 s^{-1}

aufweist. Als Bindemittel werden Methacrylatcopolymerisate aus tert.-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat und Hydroxypropylmethacrylat verwendet (vgl. das Herstellungsbeispiel 1, Ziff. 1.1 und 1.2, auf Seite 6, Zeilen 30 bis 63, des Patents).

Die bekannte Klarlack-Slurries werden durch

1) Emulgieren einer organischen Lösung, enthaltend Bindemittel und Vernetzungsmittel, in Wasser wodurch eine Emulsion vom Typ Öl-in-Wasser resultiert,

2) Entfernen des organischen Lösemittels oder der organischen Lösemittel und

3) teilweisen oder völligen Ersatz des entfernten Lösemittelvolumens durch Wasser, wodurch eine Klarlack-Slurry mit festen sphärischen Partikeln resultiert,

hergestellt, wobei der Klarlack-Slurry

4) noch mindestens ein ionischer, insbesondere anionischer, Verdicker und mindestens ein nicht ionischer Assoziativ-Verdicker zugesetzt werden.

Hier und im folgenden wird das Verfahren gemäß den Verfahrensschritten (1) bis (3) als Sekundärdispersionsverfahren bezeichnet.

Diese strukturviskose Klarlack-Slurry ist mit einer geringen Anzahl an Verarbeitungsschritten herstellbar; dabei weist sie aufgrund ihrer typischen Pulverslurryeigenschaften mit Restlösemittelgehalten von < 1% und ihren Partikelgrößen ein vorteilhaftes Applikationsverhalten auf. Bei den geforderten Filmschichtdicken von ca. 40 - 50 µm treten im allgemeinen auch ohne Zuhilfenahme von organischen Lösemitteln keine Kocher auf. Außerdem sind ihre Partikel wegen Vermischung ihrer Bestandteile in Lösung sehr homogen. Die resultierenden Klarlackierungen sind brillant, chemikalienbeständig und von sehr gutem Verlauf ohne Kocher und Rißbildung.

Die strukturviskosen Klarlack-Slurries weisen sehr gute anwendungstechnische Eigenschaften auf und sind sehr gut für die Herstellung von Klarlackierungen für hochwertige farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierungen geeignet, wie sie beispielsweise für die Beschichtung von Automobilen eingesetzt werden. Dabei können Sie bei der Herstellung dieser farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen nach dem Naß-in-naß-Verfahren in Kombination mit den unterschiedlichsten Wasserbasislacken eingesetzt werden, ohne daß es zu so nachteiligen Effekten wie der Rißbildung (mud cracking), kommt.

In der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 100 01 442.9 wird die strukturviskose Klarlack-Slurry des deutschen Patent DE 198 41 842 C 2 noch nachträglich einen Naßvermahlung unterworfen.

In der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 100 55 464.4 wird eine strukturviskose, von organischen Lösemitteln und externen Emulgatoren freie Klarlack-Slurry beschrieben, enthaltend feste und/oder hochviskose, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel, wobei

1. die Partikel

   1.1 eine mittleren Teilchengröße von 1,0 bis 20 µm aufweisen, wobei mindestens 99% der Partikel eine Teilchengröße ≤30 µm haben, und

   1.2 mindestens ein Polyol einer OH-Zahl >110 mg KOH/g, enthaltend potentiell ionische Gruppen, als Bindemittel enthalten,

und wobei

2. die Klarlack-Slurry

   2.1 einen Gehalt an potentiell ionischen Gruppen von 0,01 bis 1 meq/g Festkörper,

   2.2 bei einem Neutralisationsgrad von höchstens 50% einen Gehalt an durch Neutralisation der potentiell ionischen Gruppen erzeugten ionischen Gruppen von 0,005 bis 0,1 meq/g Festkörper und

2.3 eine Viskosität von (i) 50 bis 1000 mPas bei einer Scherrate von 1000 s^{-1}, (ii) 150 bis 8000 mPas bei einer Scherrate von 10 s^{-1} und (iii) 180 bis 12000 mPas bei einer Scherrate von 1 s^{-1}

aufweist. Als Bindemittel werden auch hier Methacrylatcopolymerisate aus tert.-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat und Hydroxypropylmethacrylat eingesetzt. Die strukturviskose Klarlack-Slurry kann ebenfalls nach dem Sekundärdispersionsverfahren hergestellt werden.

Die bekannten Klarlack-Slurries weisen den Nachteil auf, daß sie manchmal Klarlackierungen mit Mikrostörungen liefern. Diese Mikrostörungen machen sich vor allem auf schwarzen Basislackierungen durch optische Effekte, die an Metallic-Effekte erinnern, bemerkbar. Diese optischen Effekte werden auch als »Sternenhimmel« bezeichnet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine neue strukturviskose Klarlack-Slurry zur Verfügung zu stellen, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern die unter Wahrung aller Vorteile der bekannten strukturviskosen Klarlack-Slurries Klarlackierungen liefert, die keine Mikrostörungen, insbesondere keine störenden optischen Effekte, wie »Sternenhimmel« mehr aufweisen.

Demgemäß wurde die neue strukturviskose Klarlack-Slurry gefunden, enthaltend feste und/oder hochviskose, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel, die als Bindemittel Methacrylatcopolymerisate enthalten, die, bezogen auf ein gegebenes Methacrylatcopolymerisat, mindestens 90 Gew.-%

Methacrylatcomonomere, inklusive potentiell ionische Gruppen aufweisende (Meth)Acrylatcomonomere, einpolymerisiert enthalten.

Im folgenden wird die neue, strukturviskose Klarlack-Slurry als „erfindungsgemäße Slurry" bezeichnet.

Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es für den Fachmann überraschend und nicht vorhersehbar, daß die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe dadurch gelöst werden konnte, daß die speziellen Methacrylatcopolymerisate als Bindemittel in den erfindungsgemäßen Slurries eingesetzt wurden. Insbesondere überraschte, daß die erfindungsgemäßen Slurries und die hieraus hergestellten Klarlackierungen dasselbe vorteilhafte Eigenschaftsprofil wie die Klarlack-Slurries und die Klarlackierungen des Standes der Technik aufwiesen, jedoch keine Mikrostörungen mehr bildeten.

Die erfindungsgemäßen Slurries können physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung (Dual Cure) härtbar sein. Die thermisch härtbaren erfindungsgemäßen Slurries wiederum können selbstvernetzend oder fremdvernetzend sein.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „physikalische Härtung" die Härtung einer Schicht aus einem Beschichtungsstoff durch Verfilmung durch Lösemittelabgabe aus dem Beschichtungsstoff, wobei die Verknüpfung innerhalb der Beschichtung über Schlaufenbildung der Polymermoleküle der Bindemittel (zu dem Begriff vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Bindemittel«, Seiten 73 und 74) erfolgt. Oder

aber die Verfilmung erfolgt über die Koaleszenz von Bindemittelteilchen (vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Härtung«, Seiten 274 und 275). Üblicherweise sind hierfür keine Vernetzungsmittel notwendig. Gegebenenfalls kann die physikalische Härtung durch Luftsauerstoff, Hitze oder durch Bestrahlen mit aktinischer Strahlung unterstützt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff „selbstvernetzend" die Eigenschaft eines Bindemittels mit sich selbst Vernetzungsreaktionen einzugehen. Voraussetzung hierfür ist, daß in den Bindemitteln bereits beide Arten von komplementären reaktiven funktionellen Gruppen enthaltend sind, die für eine Vernetzung notwendig sind. Als fremdvernetzend werden dagegen solche erfindungsgemäßen Slurries bezeichnet, worin die eine Art der komplementären reaktiven funktionellen Gruppen in dem Bindemittel, und die andere Art in einem Härter oder Vernetzungsmittel vorliegen. Ergänzend wird hierzu auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Härtung«, Seiten 274 bis 276, insbesondere Seite 275, unten, verwiesen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung zu verstehen.

Werden die thermische und die Härtung mit aktinischem Licht gemeinsam angewandt, spricht man auch von „Dual Cure" und „Dual-Cure-Pulverslurry-Klarlack".

Vorzugsweise ist die erfindungsgemäße Slurry thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar.

Die erfindungsgemäße Slurry enthält dimensionstabile Partikel. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet „dimensionsstabil", daß die Partikel unter den üblichen und bekannten Bedingungen der Lagerung und der Anwendung von Klarlack-Slurries, wenn überhaupt, nur geringfügig agglomerieren und/oder in kleinere Teilchen zerfallen, sondern auch unter dem Einfluß von Scherkräften im wesentlichen ihre ursprünglichen Form bewahren. Dabei können die Partikel hochviskos und/oder fest sein. Vorzugsweise sind die dimensionsstabilen Partikel fest.

Für die erfindungsgemäße Slurry ist es vorteilhaft, wenn die mittlere Teilchengröße der Partikel bei 0,8 bis 20 µm und besonders bevorzugt bei 3 bis 15 µm liegt. Unter mittlerer Teilchengröße wird der nach der Laserbeugungsmethode ermittelte 50%-Medianwert verstanden, d.h., 50% der Partikel haben einen Teilchendurchmesser $\leq$ dem Medianwert und 50% der Partikel einen Teilchendurchmesser $\geq$ dem Medianwert. Dabei haben vorzugsweise mindestens 99% der Partikel eine Teilchengröße <30 µm.

Slurries mit derartigen mittleren Teilchengrößen und einem Lösemittelgehalt von < 1% weisen ein besseres Applikationsverhalten auf und zeigen bei den applizierten Schichtdicken von > 30 µm, wie sie derzeitig in der Automobilindustrie bei der Endlackierung von Automobilen praktiziert werden, eine deutlich geringere Neigung zu Kochern und zum „mudcracking" als herkömmliche Klarlack-Slurries.

Die Teilchengröße findet ihre obere Begrenzung dann, wenn die Partikel aufgrund ihrer Größe beim Einbrennen nicht mehr vollständig verlaufen

können, und damit der Filmverlauf negativ beeinflußt wird. In Fällen geringerer Ansprüche an das Aussehen kann sie jedoch auch höher liegen. Als Obergrenze werden 30 µm für sinnvoll erachtet, da ab dieser Teilchengröße mit einer Verstopfung der Sprühdüsen und Spülkanäle der hochempfindlichen Applikationsapparaturen zu rechnen ist.

Die erfindungsgemäße Slurry ist frei vorzugsweise im wesentlichen oder völlig frei von organischen Lösemitteln. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet dies, daß sie einen Restgehalt an flüchtigen Lösemitteln von < 3 Gew.-%, bevorzugt < 2 Gew.-% und besonders bevorzugt < 1 Gew.-% hat.

Vorzugsweise ist die erfindungsgemäße Slurry im vorstehend genannten Sinne im wesentlichen oder völlig frei von externen Emulgatoren (zu »Emulgatoren« vgl. Johan Bieleman, »Lackadditive«, Seiten 160 bis 100, »Grenzflächenaktive Verbindungen«). Hiervon sind die alkoxylierten C_{16}-C_{18}-Fettalkohole ausgenommen, die den erfindungsgemäßen Slurries vorzugsweise bei ihrer Herstellung durch das Sekundärdispersionsverfahren über die organischen Lösung oder über das Wasser der Bestandteile zugesetzt werden.

Die vorstehend beschriebenen bevorzugten Teilchengrößen können auch ohne Zuhilfenahme von zusätzlichen externen Emulgatoren erhalten werden, wenn die erfindungsgemäße Slurry einen Gehalt an potentiell ionischen Gruppen von 0,05 bis 1, vorzugsweise 0,05 bis 0,9 bevorzugt 0,05 bis 0,8, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,7 und insbesondere 0,05 bis 0,6 meq/g Festkörper hat. Vorzugsweise wird die Menge an Neutralisationsmitteln so gewählt, daß der Neutralisationsgrad bei 100%, bevorzugt unter 80%, besonders bevorzugt unter 60% und insbesondere unter 50% liegt.

Die chemische Natur des Bindemittels ist in dieser Hinsicht in der Regel nicht beschränkend, solange hierin Ionen bildende Gruppen enthalten sind, die über eine Neutralisation in Salzgruppen überführbar sind und dadurch eine ionische Stabilisierung der Partikel in Wasser übernehmen können.

Als Anionen bildende Gruppen kommen Säuregruppen wie Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen, in Betracht. Demgemäß werden als Neutralisationsmittel Basen, wie Alkalimetallhydroxide, Ammoniak oder Amine verwendet. Alkalimetallhydroxide sind nur inbeschränktem Maße einsetzbar, da die Alkalimetallionen beim Einbrennen nicht flüchtig sind und durch ihre Unverträglichkeit mit organischen Stoffen den Film trüben und zu Glanzverlusten führen können. Daher sind Ammoniak oder Amine bevorzugt. Im Falle von Aminen werden tertiäre Amine bevorzugt. Beispielhaft seien N,N-Dimethylethanolamin oder Aminomethylpropanolamin (AMP) genannt.

Als Kationen bildende Gruppen kommen primäre, sekundäre oder tertiäre Amine in Betracht. Demgemäß werden als Neutralisationsmittel insbesondere niedermolekulare organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Dimethylolpropionsäure oder Milchsäure verwendet.

Für den bevorzugten Einsatz der erfindungsgemäß Slurry in der Automobildecklackierung als unpigmentierte Klarlacke werden Polymere oder Oligomere mit Säuregruppen als Ionen bildende Gruppen bevorzugt, da diese sogenannten anionischen Bindemittel in der Regel eine bessere Resistenz gegen Vergilbung als die Klasse der kationischen Bindemittel aufweisen.

Doch kationische Bindemittel mit in Kationen überführbaren Gruppen wie Aminogruppen sind prinzipiell ebenfalls verwendbar, sofern das Einsatzgebiet deren typische Nebeneigenschaften wie ihre Neigung zur Vergilbung verkraftet.

Für die erfindungsgemäßen Slurries ist es wesentlich, daß die dimensionstabilen Partikel als Bindemittel mindestens ein Methacrylatcopolymerisat enthalten, das, bezogen auf ein gegebenes Methacrylatcopolymerisat, mindestens 90, vorzugsweise mindestens 95 und insbesondere mindestens 99 Gew.-% Methacrylatcomonomere, inklusive potentiell ionische Gruppen enthaltende Methacrylatcomonomere, einpolymerisiert enthalten.

Vorzugsweise handelt es sich bei den potentiell ionische Gruppen enthaltenden (Meth)Acrylatcomonomeren um Acrylsäure, beta-Carboxyethylacrylat und/oder Methacrylsäure, insbesondere Methacrylsäure. Vorzugsweise werden die potentiell ionische Gruppen enthaltenden (Meth)Acrylatcomonomeren in einer Menge in die Methacrylatcopolymerisate einpolymerisiert, daß der vorstehend beschriebene Gehalt der Partikel an potentiell ionischen Gruppen problemlos eingestellt werden kann. Vorzugsweise werden sie in einer Menge von 0,1 bis 3, bevorzugt 0,2 bis 2,8, besonders bevorzugt 0,3 bis 2,6, ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 2,4 und insbesondere 0,5 bis 2,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf ein gegebenes Methacrylatcopolymerisat, in die Methacrylatcopolymerisate einpolymerisiert.

Vorzugsweise weisen die Methacrylatcopolymerisate eine Glasübergangstemperatur Tg von maximal 50 °C auf; dabei soll die Glasübergangstemperatur Tg vorzugsweise 0, bevorzugt 10 und insbesondere 20 °C nicht unterschreiten.

Vorzugsweise wird die Glasübergangstemperatur Tg der Methacrylatcopolymerisate über mindestens ein von reaktiven funktionellen Gruppen und von potentiell ionischen Gruppen freies Methacrylatcomonomer eingestellt. Bevorzugt wird die Glasübergangstemperatur Tg über mindestens zwei, insbesondere zwei, von reaktiven funktionellen Gruppen und von potentiell ionischen Gruppen freien Methacrylatcomonomeren eingestellt. Vorzugsweise weichen die Glasübergangstemperaturen Tg der jeweiligen Homopolymerisate der von reaktiven funktionellen Gruppen und von potentiell ionischen Gruppen freien Methacrylatcomonomeren um maximal 40 °C voneinander ab.

Beispiele geeigneter von reaktiven funktionellen Gruppen und von potentiell ionischen Gruppen freien Methacrylatcomonomeren sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, Isoamyl-, Cyclopentyl-, n-Hexyl- und Cyclohexylmethacrylat. Von diesen sind i-Butylmethacrylat (Glasübergangstemperatur Tg des Homopolymerisats: 326 °C) und n-Butylmethacrylat (Glasübergangstemperatur Tg des Homopolymerisats: 293 °C) von Vorteil und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

Die Menge der in die erfindungsgemäß zu verwendenden Methacrylatcopolymerisate einpolymerisierten, von reaktiven funktionellen Gruppen und von potentiell ionischen Gruppen freien Methacrylatcomonomeren kann breit variieren. Wesentlich ist, daß die Menge so gewählt wird, daß die resultierenden Methacrylatcopolymerisate die vorstehend beschriebenen Glasübergangstemperaturen Tg aufweisen. Vorzugsweise liegt die Menge bei mindestens 50, bevorzugt mindestens 55, besonders bevorzugt mindestens 60, ganz besonders bevorzugt

mindestens 65 und insbesondere mindestens 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf ein gegebenes Methacrylatcopolymerisat.

Dabei kann das Gewichtsverhältnis der besonders bevorzugt verwendeten Methacrylatcomonomeren n-Butylmethacrylat und i-Butylmethacrylat breit variieren. Vorzugsweise liegt das Gewichtsverhältnis n : i bei 10 : 1 bis 1 :, bevorzugt 8 : 1 bis 1 : 4, besonders bevorzugt 6 : 1 bis 1 : 2, ganz besonders bevorzugt 5 : 1 bis 1 : 1,5 und insbesondere 4 : 1 bis 1 : 1.

Handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Slurries um physikalisch härtbare, enthalten die Methacrylatcopolymerisate keine oder nur eine für die Vernetzung unwesentliche Anzahl einer reaktiven funktionellen Gruppen.

Handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Slurries um thermisch selbstvernetzende, enthalten die Methacrylatcopolymerisate die nachstehend beschriebenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen für die thermische Vernetzung und/oder reaktive funktionelle Gruppen, die "mit sich selbst", d. h. Gruppen der eigenen Art, vernetzen können.

Handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Slurries um mit aktinischer Strahlung härtbare, können die Methacrylatcopolymerisate reaktive funktionelle Gruppen mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung enthalten. Diese reaktiven funktionellen Gruppen sind in den Methacrylatcopolymerisaten der mit aktinischer Strahlung härtbaren erfindungsgemäßen Slurries zwingend enthalten, wenn die Slurries keine weiteren strahlenhärtbaren Bestandteile enthalten.

Handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Slurries um Dual-Cure-Slurries, enthalten die Methacrylatcopolymerisate reaktive funktionelle Gruppen für die thermische Vernetzung und/oder reaktive funktionelle Gruppen mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung. Die reaktiven funktionellen Gruppen mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung sind in den Methacrylatcopolymerisaten der erfindungsgemäßen Dual-Cure-Slurries zwingend enthalten, wenn die Dual-Cure-Slurries keine weiteren strahlenhärtbaren Bestandteile enthalten.

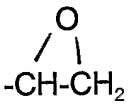
Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt. In der Übersicht steht die Variable R für einen acyclischen oder cyclischen aliphatischen, einen aromatischen und/oder einen aromatisch-aliphatischen (araliphatischen) Rest; die Variablen R´ und R´´ stehen für gleiche oder verschiedene aliphatische Reste oder sind miteinander zu einem aliphatischen oder heteroaliphatischen Ring verknüpft.

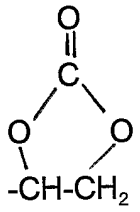
Übersicht: Beispiele komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen

Bindemittel	und Vernetzungsmittel
oder	
Vernetzungsmittel	und Bindemittel
-SH	-C(O)-OH
$-NH_2$	-C(O)-O-C(O)-
-OH	-NCO
$-O-(CO)-NH-(CO)-NH_2$	-NH-C(O)-OR
$-O-(CO)-NH_2$	$-CH_2-OH$
>NH	$-CH_2-O-R$
	$-NH-CH_2-O-R$
	$-NH-CH_2-OH$
	$-N(-CH_2-O-R)_2$
	$-NH-C(O)-CH(-C(O)OR)_2$
	-NH-C(O)-CH(-C(O)OR)(-C(O)-R)

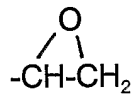
-NH-C(O)-NR´R´´

> $Si(OR)_2$





-C(O)-OH



-C(O)-$N(CH_2$-CH_2-$OH)_2$

Die Auswahl der jeweiligen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen Gruppen richtet sich zum einen danach, daß sie bei der Herstellung der Bindemittel sowie bei der Herstellung, der Lagerung, der Applikation und dem Aufschmelzen der erfindungsgemäßen Slurries keine unerwünschten Reaktionen, insbesondere keine Bildung von Polyelektrolytkomplexen oder vorzeitige Vernetzung, eingehen und/oder die Härtung mit aktinischer Strahlung nicht stören oder inhibieren dürfen, und zum anderen danach, in welchem Temperaturbereich die Vernetzung stattfinden soll.

Vorzugsweise werden bei den erfindungsgemäßen Slurries Vernetzungstemperaturen von 60 bis 180°C angewandt. Es werden daher vorzugsweise Bindemittel mit Thio-, Hydroxyl-, N-Methylolamino- N-Alkoxymethylamino-, Imino-, Carbamat- und/oder Allophanatgruppen, bevorzugt Hydroxylgruppen, einerseits und vorzugsweise Vernetzungsmittel mit Anhydrid-, Epoxy-, blockierten und unblockierten, insbesondere blockierten, Isocyanat-, Urethan-, Methylol-, Methylolether-, Siloxan-, Carbonat-, Amino-, Hydroxy- und/oder beta-Hydroxyalkylamidgruppen, bevorzugt blockierte Isocyanat-, Carbamat- und/oder N-Alkoxymethylaminogruppen, andererseits angewandt.

Im Falle selbstvernetzender erfindungsgemäßer Slurries enthalten die Bindemittel insbesondere Methylol-, Methylolether- und/oder N-Alkoxymethylaminogruppen.

Komplementäre reaktive funktionelle Gruppen, die für die Verwendung in den thermisch fremdvernetzenden erfindungsgemäßen Slurries und den erfindungsgemäßen Dual-Cure-Slurries besonders gut geeignet sind, sind Hydroxylgruppen einerseits und blockierte Isocyanatgruppen andererseits.

Die Funktionalität der Bindemittel bezüglich der vorstehend beschriebenen reaktiven funktionellen Gruppen kann sehr breit variieren und richtet sich insbesondere nach der Vernetzungsdichte, die man erzielen will, und/oder nach der Funktionalität der jeweils angewandten Vernetzungsmittel. Beispielsweise liegt im Falle hydroxylgruppenhaltiger Bindemittel die OH-Zahl vorzugsweise bei 20 bis 300, bevorzugt 40 bis 250, besonders bevorzugz 60 bis 200, ganz besonders bevorzugt 80 bis 190 und insbesondere 100 bis 180 mg KOH/g.

Die vorstehend beschriebenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen können nach den üblichen und bekannten Methoden der Polymerchemie in die Bindemittel eingebaut werden. Dies kann beispielsweise durch den Einbau von Methacrylatcomonomeren, die die entsprechenden reaktiven funktionellen Gruppen tragen, und/oder mit Hilfe polymeranaloger Reaktionen geschehen.

Beispiele geeigneter Methacrylatcomonomeren mit reaktiven funktionellen Gruppen sind Methacrylatcomonomere, welche mindestens eine Hydroxyl-, Amino-, Alkoxymethylamino-, Carbamat-, Allophanat- oder Iminogruppe pro Molekül tragen, wie

- Hydroxyalkylester der Methacrylsäure, die sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder die durch Umsetzung der Methacrylsäure mit einem Alkylenoxid wie Ethylenoxid oder Propylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Methacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl- oder 4-Hydroxybutylmethacrylat; oder Hydroxycycloalkylester wie 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Methylpropandiolmonomethacrylat; oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkylmethacrylaten;

- Umsetzungsprodukte aus Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, oder anstelle des Umsetzungsproduktes eine äquivalenten Menge Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisations-

reaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, umgesetzt wird;

- Aminoethylmethacrylat oder N-Methylaminoethylmethacrylat, die auch der Einführung von potentiell ionischen Gruppen dienen können;

- N,N-Di(methoxymethyl)aminoethylmethacrylat oder N,N-Di(butoxymethyl)aminopropylmethacrylat;

- Methacrylsäureamide wie Methcrylsäureamid, N-Methyl-, N-Methylol-, N,N-Dimethylol-, N-Methoxymethyl-, N,N-Di(methoxymethyl)-, N-Ethoxymethyl- und/oder N,N-Di(ethoxyethyl)-methacrylsäureamid;

- Methacryloyloxyethyl-, propyl- oder butylcarbamat oder –allophanat; weitere Beispiele geeigneter Methacrylatcomonomere, welche Carbamatgruppen enthalten, werden in den Patentschriften US 3,479,328 A, US 3,674,838 A, US 4,126,747 A, US 4,279,833 A oder US 4,340,497 A beschrieben;

In untergeordneten Mengen können die reaktiven funktionellen Gruppen für die thermische Vernetzung über sonstige olefinisch ungesättigten Monomere, wie die entsprechenden Acrylate, Allylamin, Allylalkohol oder Polyole, wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder –triallylether, eingeführt werden.

Die Bindemittel der Dual-Cure-Slurries können im statistischen Mittel mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, Gruppe(n) mit

mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung(en) pro Molekül enthalten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung eine Bindung verstanden, die bei Bestrahlen mit aktinischer Strahlung reaktiv wird und mit anderen aktivierten Bindungen ihrer Art Polymerisationsreaktionen und/oder Vernetzungsreaktionen eingeht, die nach radikalischen und/oder ionischen Mechanismen ablaufen. Beispiele geeigneter Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor -oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen. Von diesen sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet. Der Kürze halber werden sie im folgenden als „Doppelbindungen" bezeichnet.

Demnach enthält die erfindungsgemäß bevorzugte Gruppe eine Doppelbindung oder zwei, drei oder vier Doppelbindungen. Werden mehr als eine Doppelbindung verwendet, können die Doppelbindungen konjugiert sein. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die Doppelbindungen isoliert, insbesondere jede für sich endständig, in der hier in Rede stehenden Gruppe vorliegen. Erfindungsgemäß ist es von besonderem Vorteil zwei, insbesondere eine, Doppelbindung zu verwenden.

Das Dual-Cure-Bindemittel enthält im statistischen Mittel mindestens eine der vorstehend beschriebenen mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen. Dies bedeutet, daß die Funktionalität des Bindemittels in dieser Hinsicht ganzzahlig, d.h., beispielsweise gleich zwei, drei, vier, fünf oder

mehr ist, oder nicht ganzzahlig, d.h., beispielsweise gleich 2,1 bis 10,5 oder mehr ist. Welche Funktionalität man wählt, richtet sich nach den Anforderungen, die an die jeweiligen Dual-Cure-Slurries gestellt werden.

Werden im statistischen Mittel mehr als eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe pro Molekül angewandt, sind die Gruppen strukturell voneinander verschieden oder von gleicher Struktur.

Sind sie strukturell voneinander verschieden, bedeutet dies im Rahmen der vorliegenden Erfindung, daß zwei, drei, vier oder mehr, insbesondere aber zwei, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen verwendet werden, die sich von zwei, drei, vier oder mehr, insbesondere aber zwei, Monomerklassen ableiten.

Beispiele geeigneter Gruppen sind (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen, insbesondere aber Acrylatgruppen.

Vorzugsweise sind die Gruppen über Urethan-, Harnstoff-, Allophanat-, Ester-, Ether- und/oder Amidgruppen, insbesondere aber über Estergruppen, an die jeweiligen Grundstrukturen der Bindemittel gebunden. Üblicherweise geschieht dies durch übliche und bekannte kontinuierliche polymeranaloge Reaktionen wie etwa die Reaktion von seitenständigen Glycidylgruppen mit olefinisch ungesättigten Comonomeren, die eine Säuregruppe enthalten, von seitenständigen Hydroxylgruppen mit den Halogeniden dieser Comonomeren, von Hydroxylgruppen mit Doppelbindungen enhaltenden Isocyanaten wie

Vinylisocyanat, Methacryloylisocyanat und/oder 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol (TMI® der Firma CYTEC) oder von seitenständigen Isocanatgruppen mit den vorstehend beschriebenen hydroxylgruppenhaltigen Comomomeren.

Es können in den Partikeln indes auch Gemische aus rein thermisch härtbaren und rein mit aktinischer Strahlung härtbaren Bindemitteln angewandt werden.

Verfahren zur Herstellung der Methacrylatcopolymerisate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 767 185 A 1, den deutschen Patenten DE 22 14 650 B 1 oder DE 27 49 576 B 1 und den amerikanischen Patenten US 4,091,048 A, US 3,781,379 A, US 5,480,493 A, US 5,475,073 A oder US 5,534,598 A oder in dem Standardwerk Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/1, Seiten 24 bis 255, 1961, beschrieben. Als Reaktoren für die Copolymerisation kommen die üblichen und bekannten Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren, wie sie beispielsweise in den Patentanmeldungen DE 1 071 241 B 1, EP 0 498 583 A 1 oder DE 198 28 742 A 1 oder in dem Artikel von K. Kataoka in Chemical Engineering Science, Band 50, Heft 9, 1995, Seiten 1409 bis 1416, beschrieben werden, in Betracht. Besonders bevorzugt werden die Methacrylatcopolymerisate unter Druck hergestellt.

Der Gehalt der dimensionstabilen Partikel der erfindungsgemäßen Slurry an den vorstehend beschriebenen Bindemitteln kann breit variieren. Vorzugsweise liegt er bei 5 bis 80, bevorzugt 6 bis 75, besonders bevorzugt 7 bis 70, ganz besonders bevorzugt 8 bis 65 und insbesondere 9 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper der erfindungsgemäßen Slurries. Im Falle der physikalisch härtbaren und der

mit aktinischer Strahlung härtbaren, insbesondere aber der physikalisch härtbaren, erfindungsgemäßen Slurries kann der Gehalt bis zu 100Gew.-% betragen.

Die dimensionstabilen Partikel der thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren erfindungsgemäßen Slurries können Vernetzungsmittel enthalten, die komplementäre reaktive funktionelle Gruppen für die thermische Vernetzung und/oder reaktive funktionelle Gruppen mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung aufweisen.

Als Vernetzungsmittel sind alle auf dem Gebiet der lichtstabilen Klarlackierungen gebräuchlichen Vernetzungsmittel geeignet. Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel sind

- Aminoplastharze, wie sie beispielsweise in Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 29, »Aminoharze«, dem Lehrbuch „Lackadditive" von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., dem Buch „Paints, Coatings and Solvents", second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff., den Patentschriften US 4 710 542 A 1 oder EP 0 245 700 A 1 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry", in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben werden,

- Carboxylgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie beispielsweise in der Patentschrift DE 196 52 813 A 1 oder 198 41 408 A 1 beschrieben werden, insbesondere 1,12-Dodecandisäure,

- Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie beispielsweise in den Patentschriften EP 0 299 420 A 1, DE 22 14 650 B 1, DE 27 49 576 B 1, US 4,091,048 A oder US 3,781,379 A beschrieben werden,

- Tris(alkoxycarbonylamino)triazine, wie sie in den Patentschriften US 4 939 213 A, US 5 084 541 A, US 5 288 865 A oder der Patentanmeldung EP 0 604 922 A beschrieben werden,

- blockierte Polyisocyanate, wie sie beispielsweise in den Patentschriften US 4,444,954 A 1, DE 196 17 086 A 1, DE 196 31 269 A 1, EP 0 004 571 A 1 oder EP 0 582 051 A 1 beschrieben werden, oder

- beta-Hydroxyalkylamide wie N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)adipamid oder N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)adipamid.

Die vorstehend beschriebenen Vernetzungsmittel können einzeln oder als Gemisch aus mindestens zwei Vernetzungsmitteln eingesetzt werden. Erfindungsgemäß bieten die blockierten Polyisocyanate und/oder Tris(alkoxycarbonylamino)triazine, insbesondere die blockierten Polyisocyanate, besondere Vorteile und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

Der Gehalt der dimensionsstabilen Partikel der erfindungsgemäßen Slurry an den Vernetzungsmitteln kann ebenfalls breit variieren und richtet sich in erster Linie nach der Funktionalität und Menge der Bindemittel einerseits und der Funktionalität der Vernetzungsmittel andererseits. Vorzugsweise liegt er bei 10 bis 95, bevorzugt 12 bis 94, besonders bevorzugt 14 bis 93, ganz besonders bevorzugt 16 bis 92 und insbesondere 18 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper der erfindungsgemäßen Slurry.

Die dimensionstabilen Partikel der erfindungsgemäßen Slurry können neben den vorstehend beschriebenen wesentlichen Bestandteilen Additive enthalten, wie sie in Klarlacken üblicherweise verwendet werden. Hierbei ist es wesentlich, daß diese Additive die Glasübergangstemperatur Tg der Bindemittel nicht wesentlich absenken.

Beispiele geeigneter Additive sind von den vorstehend beschriebenen Methacrylatcopolymerisaten und Vernetzungsmitteln verschiedene Polymere, Katalysatoren für die Vernetzung, Entschäumer, Haftvermittler, Additive zur Verbesserung der Untergrundbenetzung, Additive zur Verbesserung der Oberflächenglätte, Mattierungsmittel, Lichtschutzmittel, Korrosionsinhibitoren, Biozide, Flammschutzmittel oder Polymerisationsinhibitoren, insbesondere Photoinhibitoren, wie sie in dem Buch „Lackadditive" von Johan Bielemann, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben werden.

Darüber hinaus kann die erfindungsgemäße Dual-Cure-Slurry und die mit aktinischer Strahlung härtbare erfindungsgemäße Slurry noch von den vorstehend beschriebenen Methacrylatcopolymerisaten verschiedene, mit aktinischer Strahlung härtbare Bestandteile als Additive enthalten. Hierbei handelt es sich beispielsweise um

- die in den den europäischen Patentanmeldungen EP 0 928 800 A 1, EP 0 636 669 A 1, EP 0 410 242 A 1, EP 0 783 534 A 1, EP 0 650 978 A 1, EP 0 650 979 A 1, EP 0 650 985 A 1, EP 0 540 884 A 1, EP 0 568 967 A 1, EP 0 054 505 A 1 oder EP 0 002 866 A 1, den deutschen Patentanmeldungen DE 197 09 467 A 1, DE 42 03 278 A 1, DE 33 16 593 A 1, DE 38 36 370 A 1, DE 24 36 186 A 1 oder DE 20 03 579 B 1, den internationalen Patentanmeldungen WO 97/46549 oder WO 99/14254 oder den amerikanischen Patentschriften US 5,824,373 A, US 4,675,234 A, US 4,634,602 A, US 4,424,252 A, US 4,208,313 A, US 4,163,810 A, US 4,129,488 A, US 4,064,161 A oder US 3,974,303 A beschriebenen, zur Verwendung in UV-härtbaren Klarlacken und Pulverklarlacken vorgesehenen Bindemittel;

- mit aktinischer Strahlung härtbare Reaktivverdünner, wie die in Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, auf Seite 491 unter dem Stichwort »Reaktivverdünner« beschriebenen; oder um

- Photoinitiatoren, wie sie in Römpp Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, oder in Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, beschrieben werden.

Die erfindungsgemäße Slurry kann in der wäßrigen Phase ebenfalls Additive enthalten.

Vorzugsweise handelt es sich dabei um nichtionische und/oder ionische Verdicker. Hierdurch wird der Neigung der vergleichsweise großen festen Partikel zur Sedimentation wirksam begegnet.

Beispiele nichtionischer Verdicker sind Hydroxyethylcellulose und Polyvinylalkohole. Sogenannte nichtionische Assoziativ-Verdicker sind in vielfältiger Auswahl ebenfalls am Markt verfügbar. Sie bestehen in der Regel aus wasserverdünnbaren Polyurethanen, die Reaktionsprodukte von wasserlöslichen Polyetherdiolen, aliphatischen Diisocyanaten und monofunktionellen hydroxylischen Verbindungen mit organophilem Rest sind.

Ebenfalls kommerziell erhältlich sind ionische Verdicker. Diese enthalten üblicherweise anionische Gruppen und basieren insbesondere auf speziellen Polyacrylatharzen mit Säuregruppen, die teilweise oder vollständig neutralisiert sein können.

Beispiele geeigneter, erfindungsgemäß zu verwendender Verdicker sind aus dem Lehrbuch „Lackadditive" von Johan Bielemann, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 31 bis 65, oder der deutschen Patentanmeldung DE 199 08 018 A 1,Seite 13, Zeile 18, bis Seite 14, Zeile 48, bekannt.

Für die erfindungsgemäße Slurry kann es vorteilhaft sein, wenn beide der vorstehend beschriebenen Verdicker-Typen hierin enthalten sind. In den allermeisten Fällen reicht jedoch ein Verdicker, insbesondere ein nichtionischer Verdicker, aus, um das gewünschte strukturviskose Verhalten einzustellen.

Die Menge der zuzusetzenden Verdicker und, sofern zwei unterschiedliche Verdicker angewandt werden, das Verhältnis von ionischem zu nichtionischem Verdicker richten sich nach der gewünschten Viskosität der erfindungsgemäßen Slurry, die wiederum von der benötigten Absetzstabilität und den speziellen Bedürfnissen der Spritzapplikation vorgegeben werden. Der Fachmann kann daher die Menge der Verdicker und gegebenenfalls das Verhältnis der Verdicker-Typen zueinander anhand einfacher Überlegungen gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von Vorversuchen ermitteln.

Vorzugsweise wird ein Viskositätsbereich von 50 bis 1500 mPas bei einer Scherrate von 1000 s^{-1} und von 150 bis 8000 mPas bei einer Scherrate von 10 s^{-1} sowie von 180 bis 12000 mPas bei einer Scherrate von 1 s^{-1} eingestellt.

Dieses als „strukturviskos" bekannte Viskositätsverhalten beschreibt einen Zustand, der einerseits den Bedürfnissen der Spritzapplikation und andererseits auch den Erfordernissen hinsichtlich Lager- und Absetzstabilität Rechnung trägt: Im bewegten Zustand, wie beispielsweise beim Umpumpen der erfindungsgemäßen Slurry in der Ringleitung der Lackieranlage und beim Versprühen, nimmt die erfindungsgemäße Slurry einen niederviskosen Zustand ein, der eine gute Verarbeitbarkeit gewährleistet. Ohne Scherbeanspruchung hingegen steigt die Viskosität an und gewährleistet auf diese Weise, daß der bereits auf dem zu lackierenden Substrat befindliche Lack eine verringerte Neigung zum Ablaufen an senkrechten Flächen zeigt („Läuferbildung"). In gleicher Weise führt die höhere Viskosität im unbewegten Zustand, wie etwa bei der Lagerung, dazu, daß ein Absetzen der festen Partikel größtenteils verhindert wird oder ein Wiederaufrühren der während der Lagerzeit nur schwach abgesetzten erfindungsgemäßen Slurry gewährleistet ist.

Die wäßrige Phase der erfindungsgemäßen Slurry kann des weiteren im Film einvernetzbare Verlaufhilfsmittel, enthalten. Beispiele geeigneter Bestandteile dieser Art sind thermisch härtbare Reaktivverdünner wie stellungsisomere Diethyloctandiole oder Hydroxylgruppen enthaltende hyperverzweigte Verbindungen oder Dendrimere wie sie in den deutschen Patentanmeldungen DE 198 05 421 A 1, DE 198 09 643 A 1 oder DE 198 40 405 A 1 beschrieben werden.

Desweiteren kann die wäßrige Phase der erfindungsgemäßen Slurry noch alkoxylierte, insbesondere ethoxylierte, C_{16}-C_{18}-Fettalkohole mit mehr als 20 Oxaalkandiyl-Gruppen im Molekül enthalten, wie sie beispielsweise von der Firma BASF-Aktiengesellschaft und der Marke Lutensol ® AT 50 vertrieben werden.

Die erfindungsgemäße Slurry kann in ihrer wäßrigen Phase noch mindestens ein, insbesondere ein, wasserlösliches Salz vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 50 mmol pro 1.000 g an in der erfindungsgemäßen Slurry enthaltenem Wasser enthalten. Das Salz ist rückstandsfrei oder im wesentlichen rückstandsfrei zersetzbar. Dies bedeutet, daß es bei seiner Zersetzung keine Rückstände oder Rückstände in einer Menge bildet, die keine nachteiligen technischen Effekte in den erfindungsgemäßen Klarlackierungen hervorruft.

Das Salz kann mit Hilfe von Hitze und/oder aktinischer Strahlung zersetzbar sein. Vorzugsweise ist es thermisch zersetzbar. Bevorzugt ist es unter den Bedingungen der Härtung der aus den erfindungsgemäßen Slurries hergestellten erfindungsgemäßen Klarlackschichten zersetzbar. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn das Salz bei Temperaturen oberhalb 100 °C zersetzbar ist. Vorzugsweise ist die Zersetzung des

Salzes bei 250, bevorzugt 200, besonders bevorzugt 190 und insbesondere 180 °C beendet.

Bei der Zersetzung des Salzes können sich die unterschiedlichsten organischen, anorganischen und metallorganischen Zersetzungsprodukte bilden. So kann es sich bei den Zersetzungsprodukten um flüchtige Elemente, neutrale organische oder anorganische Wasserstoffverbindungen, organische und anorganische Basen, organische und anorganische Säuren oder Oxide handeln.

Beispiele für flüchtige Elemente sind Phosphor, Schwefel, Stickstoff oder Sauerstoff, insbesondere Stickstoff.

Beispiele für neutrale organische und anorganische Wasserstoffverbindungen sind Wasser oder Kohlenwasserstoffe, insbesondere Wasser.

Beispiele für organische und anorganische Basen sind Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin oder Trimethylamin, insbesondere Ammoniak.

Beispiele für organische und anorganische Säuren sind Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Salzsäure, Bromwasserstoff, Phosphorsäure, phosphorige Säure, Amidosulfonsäure, Schwefelsäure, schwefelige Säure, Thioschwefelsäure, HSCN oder Schwefelwasserstoff, insbesondere Essigsäure.

Beispiele für Oxide sind Kohlendioxid, Schwefeldioxid, Schwefeltrioxid oder Phosphoroxide, insbesondere Kohlendioxid.

Vorzugsweise wird ein Salz ausgewählt, dessen Zersetzungsprodukte nicht oder nur geringfügig toxisch und/oder nicht korrosiv oder nur geringfügig korrosiv sind. Bevorzugt wird in ein Salz ausgewählt, das als Zersetzungsprodukte Wasser, Stickstoff, Kohlendioxid, Ammoniak und organische Säuren bildet.

Besonders bevorzugt wird das Salz aus der Gruppe der Ammoniumsalze, ganz besonders bevorzugt aus der Gruppe, bestehend aus Salzen von Ammoniak und von organischen Aminen mit organischen und anorganischen Säuren, ausgewählt.

Insbesondere wird das Ammoniumsalz aus der Gruppe bestehend aus Ammoniumcarbonat, Ammoniumrhodanid, Ammoniumsulfamat, Ammoniumsulfitmonohydrat, Ammoniumformiat, Ammoniumacetat, Ammoniumhydrogenoxalatmonohydrat, Diammoniumoxalatmonohydrat, Ammoniumcitrat und Ammoniumtartrat ausgewählt. Von diesen sind wiederum Ammoniumcarbonat und Ammoniumacetat ganz besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.

Vorzugsweise wird die erfindungsgemäße Slurry durch das aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 08 018 A 1 oder aus dem deutschen Patent DE 198 41 842 C 2 oder in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung 100 55 464.4 beschriebene Sekundärdispersionsverfahren hergestellt.

Bei diesem Verfahren werden die ionisch stabilisierbaren Bindemittel und die Vernetzungsmittel sowie gegebenenfalls die Additive in organischer Lösung gemischt und zusammen mit Hilfe von Neutralisationmitteln in Wasser dispergiert. Sodann wird mit Wasser unter Rühren verdünnt. Es

bildet sich zunächst eine Wasser-in-Öl-Emulsion aus, die bei weiterer Verdünnung in eine Öl-in-Wasser-Emulsion umschlägt. Dieser Punkt wird im allgemeinen bei Festkörpergehalten von < 50 Gew.-%, bezogen auf die Emulsion, erreicht und ist äußerlich an einem stärkeren Abfall der Viskosität während der Verdünnung erkennbar.

Die Öl-in-Wasser-Emulsion kann auch direkt durch die Schmelzeemulgierung der Bindemittel und der Vernetzungsmittel sowie gegebenenfalls der Additive in Wasser hergestellt werden.

Die so erhaltene, noch lösemittelhaltige Emulsion wird anschließend durch azeotrope Destillation von Lösemitteln befreit.

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die zu entfernenden Lösemittel bei einer Destillationstemperatur unterhalb 70°C, bevorzugt unterhalb 50°C und insbesondere unterhalb 40°C abdestilliert werden. Gegebenenfalls wird der Destillationsdruck hierbei so gewählt, daß bei höhersiedenden Lösemitteln dieser Temperaturbereich eingehalten wird.

Im einfachsten Fall kann die azeotrope Destillation dadurch bewerkstelligt werden, daß man die Emulsion bei Raumtemperatur im offenen Gefäß während mehrerer Tage rührt. Im bevorzugten Fall wird die lösemittelhaltige Emulsion durch Vakuumdestillation von den Lösemitteln befreit.

Die abgedunstete oder abdestillierte Menge an Wasser und Lösemitteln werden zur Vermeidung von hohen Viskositäten durch Wasser ersetzt. Die Zugabe des Wassers kann vorher, nachher oder auch während des Abdunstens oder der Destillation durch portionsweise Zugabe erfolgen.

Nach Verlust der Lösemittel steigt die Glasübergangstemperatur Tg der dispergierten Teilchen an, und es bildet sich anstelle der bisherigen lösemittelhaltigen Emulsion (flüssig-in-flüssig-Dispersion) eine fest-in-flüssig-Dispersion, d.h. die erfindungsgemäße Slurry, aus.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Salze können in unterschiedlicher Weise in die erfindungsgemäßen Slurries oder deren Vorstufen eingebracht werden. Beispielsweise können die Salze üblichen und bekannten Klarlack-Slurries zugesetzt werden, wodurch die erfindungsgemäßen Slurries resultieren. Sie können auch der organischen Lösung von Bestandteilen der erfindungsgemäßen Pulverslurry zugesetzt werden. Vorzugsweise werden sie vor dem Emulgieren der organischen Lösung im Wasser aufgelöst.

Gegebenenfalls werden die Partikel der erfindungsgemäßen Slurry im nassen Zustand mechanisch zerkleinert, was auch als Naßvermahlung bezeichnet wird. Vorzugsweise werden hierbei Bedingungen angewandt, daß die Temperatur des Mahlguts 70, bevorzugt 60 und insbesondere 50°C nicht überschreitet. Vorzugsweise beträgt der spezifische Energieeintrag während des Mahlprozesses 10 bis 1.000, bevorzugt 15 bis 750 und insbesondere 20 bis 500 Wh/g.

Für die Naßvermahlung können die unterschiedlichsten Vorrichtungen angewandt werden, die hohe oder niedrige Scherfelder erzeugen.

Beispiele geeigneter Vorrichtungen, die niedrige Scherfelder erzeugen, sind übliche und bekannte Rührkessel, Spalthomogenisatoren, Microfluidizer oder Dissolver.

Beispiele geeigneter Vorrichtungen, die hohe Scherfelder erzeugen, sind übliche und bekannte Rührwerksmühlen oder Inline-Dissolver.

Besonders bevorzugt werden die Vorrichtungen, die hohe Scherfelder erzeugen, angewandt. Von diesen sind die Rührwerksmühlen erfindungsgemäß besonders vorteilhaft und werden deshalb ganz besonders bevorzugt verwendet.

Generell wird bei der Naßvermahlung die erfindungsgemäße Slurry mit Hilfe geeigneter Vorrichtungen, wie Pumpen, den vorstehend beschriebenen Vorrichtungen zugeführt und im Kreis hierrüber gefahren, bis die gewünschte Teilchengröße erreicht ist.

Die erfindungsgemäße Slurry weist vorteilhafterweise einen Festkörpergehalt von 10 bis 60 Gew.-%, insbesondere von 20 bis 50 Gew.-%, auf.

Vorzugsweise wird die erfindungsgemäße Slurry vor ihrer Verwendung filtriert. Hierfür werden die üblichen und bekannten Filtrationsvorrichtungen und Filter verwendet, wie sie auch für die Filtration der bekannten Klarlack-Slurries in Betracht kommen. Die Maschenweite der Filter kann breit variieren und richtet sich in erster Linie nach der Teilchengröße und der Teilchengrößenverteilung der Partikel der erfindungsgemäßen Slurry. Der Fachmann kann daher die geeigneten Filter leicht anhand dieses physikalischen Parameters ermitteln. Beispiele geeigneter Filter sind Beutelfilter. Diese sind am Markt unter den Marken Pong® oder Cuno® erhältlich. Vorzugsweise werden Beutelfilter mit den Maschenweiten 25 bis 50 µm verwendet, beispielsweise Pong® 25 bis Pong® 50.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Klarlackierungen wird die erfindungsgemäße Slurry auf das zu beschichtende Substrat appliziert. Hierbei brauchen keine besonderen Maßnahmen ergriffen zu werden, sondern die Applikation kann nach den üblichen und bekannten Verfahren erfolgen, was ein weiterer besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Slurry ist.

Nach ihrer Applikation trocknet die erfindungsgemäße Slurry problemlos auf und zeigt bei der Verarbeitungstemperatur, in der Regel bei Raumtemperatur, ein Verfilmen. D.h., die als Naßschicht applizierte erfindungsgemäße Slurry lüftet bei Raumtemperatur oder leicht erhöhten Temperaturen unter Wasserabgabe ab, wobei die darin enthaltenen Partikel ihre ursprüngliche Form verändern. Dadurch ist die Neigung zum „mudcracking" ausgesprochen gering.

In dem nachfolgenden Einbrennschritt wird die nun weitgehend wasserfreie Pulverschicht geschmolzen und zur Vernetzung gebracht. In manchen Fällen kann es von Vorteil sein, den Verlaufsprozess und die Vernetzungsreaktion mit einem zeitlichen Versatz ablaufen zu lassen, indem ein Stufenheizprogramm oder eine sogenannte Aufheizrampe gefahren wird. Die für die vorliegenden Beispiele angemessene Vernetzungstemperatur liegt zwischen 120 und 160°C. Die entsprechende Einbrennzeit liegt zwischen 20 und 60 Minuten.

Im Falle der erfindungsgemäßen Dual-Cure-Slurry wird die thermische Härtung noch durch die Härtung mit aktinischer Strahlung ergänzt, wobei die üblichen und bekannten Strahlenquellen und Verfahren, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A 1, Spalte 10, Zeile 31 bis Spalte 11, Zeile 22, beschrieben werden, angewandt werden können. Diese Verfahren und Vorrichtungen können

auch für die Härtung der mit aktinischer Strahlung härtbaren erfindungsgemäßen Slurry angewandt werden.

Die hierbei resultierende Klarlackierung weist hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften auf. So haftet sie fest auf allen üblichen und bekannten Basislackschichten oder auf Substraten wie Metall, Glas, Holz, Keramik, Stein, Beton oder Kunststoff. Sie ist von hohem Glanz, glatt, kratzfest, witterungsbeständig, chemikalienstabil und auch in hohem Schichtdicken frei von Störungen, wie Spannungsrisse oder Kocher. Bei Belastung mit Feuchtigkeit zeigt sie kein Weißanlaufen mehr. Darüber hinaus ist sie frei von Mikrostörungen und zeigt keine störenden optischen Effekte, wie etwa einen dem Metallic-Effekt ähnelnden Sternenhimmel.

Wegen dieses vorteilhaften Eigenschaftsprofils ist die erfindungsgemäße Slurry hervorragend für die Automobilerstlackierung, die Automobilreparaturlackierung, die Lackierung von Bauwerken im Innen- und Außenbereich, die Lackierung von Türen, Fenstern und Möbeln sowie die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating, die Lackierung von Kleinteilen, die Imprägnierung und/oder Beschichtung elektrotechnischer Bauteile oder die Lackierung von weißer Ware, geeignet. Hierbei wird sie vor allem zur Herstellung von Klarlackierungen im Rahmen von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen verwendet, die nach den üblichen und bekannten Naß-in-naß-Verfahren aus Basislacken und der erfindungsgemäßen Slurry hergestellt werden.

Bei dem Naß-in-naß-Verfahren kann die erfindungsgemäße Slurry problemlos mit zahlreichen Basislacken, insbesondere Wasserbasislacken, kombiniert werden, ohne daß Probleme, wie Rißbildung, mangelnde Benetzbarkeit und schlechte Zwischenschichthaftung, auftreten.

Die erfindungsgemäße Slurry kann überraschenderweise auch als Klebstoff für die Herstellung von Klebschichten und als Dichtungsmasse für die Herstellung von Dichtungen, insbesondere auf den vorstehend genannten technischen Gebieten, eingesetzt werden.

Beispiele und Vergleichsversuche

Herstellbeispiel 1 (Vergleich)

Die Herstellung eines Lösungspolyacrylats analog Herstellungsbeispiel 1 von DE 198 41 842 C 2

43,53 Gewichtsteile Methylethylketon wurden in einem Reaktionsgefäß, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler, Ölheizung, Stickstoffeinleitungsrohr und zwei Zulaufgefäßen, vorgelegt und auf 78 °C erwärmt. Zu der Vorlage wurde bei 80°C während 4,75 h über einen Zulaufbehälter die Initiatorlösung, bestehend aus 4,76 Gewichtsteilen TBPEH (tert.-Butylperethylhexanoat) und 2,856 Gewichtsteilen Methylethylketon, gleichmäßig zudosiert. 15 Minuten nach Beginn der Initiatordosierung wurde über einen weiteren Zulaufbehälter die Monomerenmischung, bestehend aus 18,326 Gewichtsteilen tert.-Butylacrylat, 7,14 Gewichtsteilen n-Butylmethacrylat, 9,52 Gewichtsteilen Cyclohexylmethacrylat, 12, 138 Gewichtsteilen Hydroxyethylmethacrylat und 0,476 Gewichtsteilen Acrylsäure, während 4 h gleichmäßig zudosiert. Die Zuleitungen und Zulaufbehälter wurden noch mit 1,25 Gewichtsteile MEK gespült. Anschließend wurde die Reaktionsmischung solange bei 78 °C gehalten bis sie eine Viskosität von 3,0 bis 5,5 dPas (Festharz 55prozentig Xylol bei 23 °C) aufwies. Hiernach wurden die flüchtigen Anteile durch Vakuumdestillation entfernt, bis ein Festkörpergehalt 70

Gew.-% (1h bei 130 °C) eingestellt war, wonach man die Harzlösung austrug. Die Harzlösung wies eine Säurezahl von 7,0 bis 10,0 mg KOH/g Festharz auf.

Herstellbeispiel 2

Die Herstellung eines blockierten Polyisocyanats auf der Basis von Isophorondiisocyanat

837 Gewichtsteile Isophorondiisocyanat wurden in einem geeigneten Reaktionsgefäß vorgelegt und mit 0,1 Gewichtsteilen Dibutylzinndilaurat versetzt. Sodann ließ man eine Lösung aus 168 Gewichtsteilen Trimethylolpropan und 431 Gewichtsteilen Methylethylketon langsam zulaufen. Durch die exotherme Reaktion stieg die Temperatur an. Nachdem 80°C erreicht waren, wurde die Temperatur durch äußere Kühlung konstant gehalten, und der Zulauf wurde gegebenenfalls leicht gedrosselt. Nach Ende des Zulaufs hielt man noch für ca. 1 Stunde auf dieser Temperatur, bis der Isocyanatgehalt des Festkörpers 15,7 % (bezogen auf NCO-Gruppen) erreicht hatte. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 40°C gekühlt, und es wurde eine Lösung von 362 Gewichtsteilen 3,5-Dimethylpyrazol in 155 Gewichtsteilen Methylethylketon innerhalb 30 Minuten zugegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch sich durch die Exothermie auf 80°C erwärmt hatte, hielt man die Temperatur für 30 Minuten konstant, bis der NCO-Gehalt auf kleiner 0,1% abgesunken war. Sodann fügte man 47 Gewichtsteile n-Butanol zu der Reaktionsmischung hinzu, hielt für weitere 30 Minuten bei 80°C und trug sie nach kurzer Kühlung aus.

Das Reaktionsprodukt wies einen Festgehalt von 69,3% (1h bei 130°C) auf.

Herstellbeispiel 3

Die Herstellung eines blockiertes Polyisocyanats auf der Basis von Hexamethylendiisocyanat

534 Gewichtsteile Desmodur® N 3300 (handelsübliches Isocyanurat von Hexamethylendiisocyanat der Firma Bayer AG) und 200 Gewichtsteile Methylethylketon wurden in einem Reaktionsgefäß vorgelegt und auf 40°C erhitzt. Zu der Lösung gab man unter Kühlung 100 Gewichtsteile 2,5-Dimethylpyrazol zu und wartete das Abklingen der exothermen Reaktion ab. Danach wurden bei fortgesetzter Kühlung erneut 100 Gewichtsteile 2,5-Dimethylpyrazol hinzugegeben. Nach erneutem Abklingen der exothermen Reaktion wurden weitere 66 Gewichtsteile 2,5-Dimethylpyrazol zugegeben. Danach wurde die Kühlung abgestellt, wodurch sich das Reaktionsgemisch langsam auf 80°C erwärmte. Man hielt es bei dieser Temperatur, bis sein Isocyanatgehalt auf unter 0,1% gesunken war. Danach wurde das Reaktionsgemisch gekühlt und ausgetragen.

Die resultierende Lösung des blockierten Polyisocyanats wies einen Festkörpergehalt von 81 Gew.-% (1h bei 130°C) und eine Viskosität von 3,4 dPas (70%-ig in Methylethylketon; Platte-Kegel-Viskosimeter bei 23°C) auf.

Herstellbeispiel 4 (erfindungsgemäß)

Die Herstellung eines erfindungsgemäß zu verwendenden Methacrylatcopolymerisats (Bindemittel)

39,75 Gewichtsteile Methylethylketon wurden in einem Reaktionsgefäß, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler, Ölheizung, Stickstoffeinleitungsrohr und zwei Zulaufgefäßen, vorgelegt und auf 78 °C aufgeheizt.

Hiernach wurde aus dem ersten Zulaufgefäß während 6,75 h eine Initiatorlösung aus 4 Gewichtsteilen Methylethylketon und 5 Gewichtsteilen TBPEH gleichmäßig zudosiert.

15 Minuten nach dem Beginn der Initiatordosierung wurde aus dem zweiten Zulaufgefäß eine Monomermischung aus 27,5 Gewichtsteilen n-Butylmethacrylat, 9,15 Gewichtsteilen i-Butylmethacrylat, 12,75 Gewichtsteilen Hydroxyethylmethacrylat und 0,6 Gewichtsteilen Methacrylsäure während 6 h gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde die Monomerleitung mit 0,25 Gewichtsteilen Methylethylketon und das Zulaufgefäß mit 0,5 Gewichtsteilen Methylethylketon gespült. Nach Beendigung des Initiatorzulaufs wurde das betreffende Zulaufgefäß ebenfalls mit 0,5 Gewichtsteilen Methylethylketon gespült.

Man ließ die Reaktionsmischung noch während 3 h bei 78 °C nachreagieren. Anschließend wurden die flüchtigen Anteile durch Vakuumdestillation entfernt, bis ein Festkörpergehalt von 70 Gew.-% eingestellt war. Danach wurde die Harzlösung ausgetragen. Sie wies eine Viskosität von 7,0 bis 10,0 dPas auf (Festharz 60prozentig Xylol bei 23 °C). Die Säurezahl lag bei 9,0 bis 11,0 und die Hydroxylzahl bei 110 mg KOH/g Festharz.

Beispiel 1

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Slurry

In einem geeigneten Mischgefäß wurden 27,1 Gewichtsteile der Methacrylatcopolymerisatlösung gemäß Herstellbeispiel 4, 13,6 Gewichtsteile des blockierten Polyisocyanats des Herstellbeispiels 3, 0,7 Gewichtsteile Tinuvin ® 400 und 0,3 Gewichtsteile Tinuvin ® 123 (handelsübliche Lichtschutzmittel der Firma Ciba Specialty Chemicals, Inc.) vorgelegt und bei Raumtemperatur während 30 Minuten gerührt. Anschließend wurden 0,024 Gewichtsteile Dibutylzinndilaurat und 0,128 Gewichtsteile Dimethylethanolamin hinzugefügt.

Anschließend ließ man unter Kühlung 22,6 Gewichtsteile deionisiertes Wasser, in dem eine geringe Menge an Ammoniumacetat (etwa 0,9 Gew.-%) gelöst war, innerhalb von 30 Minuten zulaufen, wonach man die resultierende Mischung homogenisierte. Danach wurden noch während 45 Minuten 21,614 Gewichtsteile und während 45 Minuten 10,8 Gewichtsteile deionisiertes Wasser zudosiert. Nach beiden Zugaben wurden die resultierenden Mischungen während 30 Minuten emulgiert.

Nach dem Emulgieren wurden die flüchtigen Anteile der Emulsion bei 32 °C unter Vakuum abdestilliert, bis ein Gehalt an Methylethylketon < 0,2 Gew.-% und ein Festkörpergehalt (15 Minuten bei 180 °C) von 35 bis 37 Gew.-% erreicht waren.

Anschließend wurden der resultierenden Slurry noch 3,0 Gewichtsteile Acrysol ® RM-8W (handelsüblicher nicht ionischer Assoziativverdicker der Firma Rohm & Haas) hinzugefügt.

Vergleichsversuch V1

Die Herstellung einer nicht erfindungsgemäßen Slurry

In einem geeigneten Mischgefäß wurden 22,1 Gewichtsteile des Lösungspolyacrylats des Herstellbeispiels 1, 11,2 Gewichtsteile des blockierten Polyisocyanats des Herstellbeispiels 2, 0,211 Gewichtsteile Dimethylethanolamin, 0,165 Tinuvin ® 123 (handelsübliches Lichtschutzmittel der Firma Ciba Specialty Chemicals, Inc.), 0,49 Gewichtsteile Cyasorb ® 1164L (handelsübliches Lichtschutzmittel) und 0,14 Gewichtsteile Benzoin vorgelegt und homogenisiert. Anschließend wurde die Mischung bei maximal 30 °C in 60,7 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser emulgiert.

Nach dem Emulgieren wurden die flüchtigen Anteile der Emulsion bei maximal 35 °C unter Vakuum abdestilliert, bis ein Gehalt an Methylethylketon < 0,2 Gew.-% und ein Festkörpergehalt (15 Minuten bei 180 °C) von 35 bis 37 Gew.-% erreicht waren.

Anschließend wurden der resultierenden Slurry noch 1,52 Gewichtsteile Acrysol ® RM 8-W (handelsüblicher nichtionischer Assoziativverdicker der Firma Rohm & Haas), 0,437 Gewichtsteile Viscalex ® HV 30 (anionischer Verdicker auf Polyacrylatharzbasis der Firma Allied Colloids) und 3,05 Gewichtsteile deionisiertes Wasser hinzugefügt.

Beispiel 2

Die Herstellung einer Mehrschichtlackierung mit einer erfindungsgemäßen Klarlackierung

Zur Applikation der erfindungsgemäßen Slurry 1 des Beispiels 1 wurde ein sogenannter integrierter Aufbau mit einem schwarzen Basislack vorbereitet.

Hierzu wurde auf mit handelsüblichem Elektrotauchlack kathodisch beschichteten Stahltafeln mit einer Becherpistole zunächst eine Funktionsschicht (Ecoprime®; BASF Coatings AG) appliziert. Nach 5-minütigem Ablüften bei Raumtemperatur wurde auf diese Schicht in gleicher Weise ein schwarzer Wasserbasislack (Ecostar®; BASF Coatings AG) appliziert und anschließend für 5 min bei 80°C vorgetrocknet.

Nach Abkühlen der Tafeln wurden in gleicher Weise die erfindungsgemäße Slurry 1 appliziert. Hiernach ließ man die Tafeln zunächst 5 min ablüften und anschließend 15 min lang bei 40°C vortrocknen. Dann wurden sie während 30 min bei 145°C eingebrannt.

Die applizierten Naßschichten waren so gewählt, daß nach dem Einbrennen die Trockenschichtdicken für die Funktionsschicht und den Wasserbasislack jeweils bei 15 µm lagen. Die erfindungsgemäße Klarlackierung 1 hatte eine Schichtdicke von 40 bis 45 µm.

Die erfindungsgemäße Klarlackierung 1 war hart, kratzfest, klar, brillant, chemikalien-, witterungs- und schwitzwasserbeständig sowie frei von Mikrostörungen, die einen dem Metallic-Effekt ähnlichen optischen Effekt (Sternenhimmel) hervorrufen.

Vergleichsversuch V2

Die Herstellung einer Mehrschichtlackierung mit einer nicht erfindungsgemäßen Klarlackierung

Beispiel 1 wurde wiederholt, nur daß die nicht erfindungsgemäße Slurry des Vergleichsversuchs V1 verwendet wurde.

Die resultierende nicht erfindungsgemäße Klarlackierung war hart, kratzfest, klar, brillant, chemikalien-, witterungs- und schwitzwasserbeständig. Allerdings war sie nicht frei von Mikrostörungen. Diese riefen einen dem Metallic-Effekt ähnlichen optischen Effekt (Sternenhimmel) hervor.

Strukturviskose Klarlack-Slurry, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Patentansprüche

1. Strukturviskose Klarlack-Slurry, enthaltend feste und/oder hochviskose, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel, die als Bindemittel Methacrylatcopolymerisate enthalten, die, bezogen auf ein gegebenes Methacrylatcopolymerisat, mindestens 90 Gew.-% Methacrylatcomonomere, inklusive potentiell ionische Gruppen aufweisende (Meth)Acrylatcomonomere, einpolymerisiert enthalten.

2. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Methacrylatcopolymerisate, bezogen auf ein gegebenes Methacrylatcopolymerisat, mehr als 99 Gew.-% Methacrylatcomonomere, inklusive potentiell ionischen Gruppen enthaltende (Meth)Acrylatcomonomere, einpolymerisiert enthalten.

3. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die potentiell ionische Gruppen enthaltenden Methacrylatcomonomere aus der Gruppe, bestehend aus Acrylsäure, beta-Carboxyethylacrylat und Methacrylsäure, ausgewählt werden.

4. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Methacrylatcopolymerisate eine Glasübergangstemperatur Tg von maximal 50 °C aufweisen.

5. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasübergangstemperatur Tg über mindestens ein von reaktiven funktionellen Gruppen und von potentiell ionischen Gruppen freies Methacrylatcomonomer eingestellt wird.

6. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasübergangstemperatur Tg über mindestens zwei von reaktiven funktionellen Gruppen und von potentiell ionischen Gruppen freien Methacrylatcomonomeren eingestellt wird.

7. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasübergangstemperatur Tg der jeweiligen Homopolymerisate der von reaktiven funktionellen Gruppen und von potentiell ionischen Gruppen freien Methacrylatcomonomeren um maximal 40 °C voneinander abweichen.

8. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Methacrylatcopolymerisate, bezogen auf ein gegebenes Methacrylatcopolymerisat, die von reaktiven funktionellen Gruppen und von potentiell ionischen Gruppen freien Methacrylatcomonomeren in einer Menge von mindestens 50 Gew.-% enthalten.

9. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen oder völlig frei von organischen Lösemitteln sind.

10. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen oder völlig frei von externen Emulgatoren, ausgenommen alkoxylierte C_{16}-C_{18}-Fettalkohole, sind.

11. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 50 mmol pro 1.000 g Wasser mindestens eines wasserlöslichen Salzes, daß rückstandsfrei oder im wesentlichen rückstandsfrei zersetzbar ist, enthält.

12. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens einen Verdicker, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus ionischen Verdickern und nicht ionischen Assoziativverdickern, enthält.

13. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel eine mittlere Teilchengröße von 0,8 bis 20 µm und eine maximale Teilchengröße von 30 µm aufweisen.

14. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Gehalt an Ionen bildenden Gruppen von 0,05 bis 1 meq/g und einen Gehalt an Neutralisationsmitteln von 0,05 bis 1 meq/g hat.

15. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Viskosität von

(i) 50 bis 1.000 mPas bei einer Scherrate von 1.000 s^{-1},

(ii) 150 bis 8.000 mPas bei einer Scherrate von 10 s^{-1} und

(iii) 180 bis 12.000 mPas bei einer Scherrate von 1 s^{-1}

aufweist.

16. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar ist.

17. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch

1) Emulgieren einer organischen Lösung von Bestandteilen der Klarlack-Slurry in Wasser, wodurch eine Emulsion vom Typ Öl-in-Wasser resultiert,

2) Entfernen des organischen Lösemittels oder der organische Lösemittel und

3) teilweisen oder völligen Ersatz des entfernten Lösemittelvolumens durch Wasser

herstellbar ist.

18. Verwendung der Klarlack-Slurry gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17, für die Automobilerstlackierung, die Automobilreparaturlackierung, die Lackierung von Bauwerken im Innen- und Außenbereich, die Lackierung von Türen, Fenstern und Möbeln sowie die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating, die Kleinteilelackierung, die Imprägnierung

und/oder Beschichtung elektrotechnischer Bauteile und die Lackierung von weißer Ware.

19. Verwendung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Klarlack-Slurry zur Herstellung von Klarlackierungen im Rahmen von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen verwendet wird.

20. Verwendung der Klarlack-Slurry gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17 als Klebstoff oder Dichtungsmasse zur Herstellung von Klebschichten und Dichtungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No
PCT/EP 02/08169

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D133/10 C09D5/02 B05D7/26 C09J5/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09D B05D C08G C09J

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 13 547 A (BASF LACKE & FARBEN) 7 November 1996 (1996-11-07) examples	1

[ ] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 November 2002	12/12/2002

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Schueler, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 02/08169

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19613547 A	07-11-1996	AT 181951 T	15-07-1999
		AU 709658 B2	02-09-1999
		AU 5399296 A	30-10-1996
		BR 9604948 A	09-06-1998
		CA 2216111 A1	17-10-1996
		CN 1181101 A	06-05-1998
		DE 19613547 A1	07-11-1996
		DE 59602397 D1	12-08-1999
		WO 9632452 A1	17-10-1996
		EP 0820490 A1	28-01-1998
		ES 2136400 T3	16-11-1999
		JP 11503478 T	26-03-1999
		SG 54322 A1	16-11-1998
		ZA 9602618 A	11-10-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 02/08169

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09D133/10 C09D5/02 B05D7/26 C09J5/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09D B05D C08G C09J

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 13 547 A (BASF LACKE & FARBEN) 7. November 1996 (1996-11-07) Beispiele	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
27. November 2002	12/12/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Schueler, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlich , die zur selben Patentfamilie gehören

Inte nales Aktenzeichen
PCT/EP 02/08169

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19613547 A	07-11-1996	AT 181951 T	15-07-1999
		AU 709658 B2	02-09-1999
		AU 5399296 A	30-10-1996
		BR 9604948 A	09-06-1998
		CA 2216111 A1	17-10-1996
		CN 1181101 A	06-05-1998
		DE 19613547 A1	07-11-1996
		DE 59602397 D1	12-08-1999
		WO 9632452 A1	17-10-1996
		EP 0820490 A1	28-01-1998
		ES 2136400 T3	16-11-1999
		JP 11503478 T	26-03-1999
		SG 54322 A1	16-11-1998
		ZA 9602618 A	11-10-1996