

(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 03/010247 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09D 5/02, (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).  
133/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/08170 (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.

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

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 101 35 998.5 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): RAKA, Fatmir [DE/DE]; Frauenstr. 34, 48143 Münster (DE). WOLTERING, Joachim [DE/DE]; Althausweg 121, 48159 Münster (DE). FLORACK, Heike [DE/DE]; Theodor-Heuss-Str. 2, 48565 Steinfurt (DE).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

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: STRUCTURALLY VISCOSE CLEAR LACQUER SLURRY, METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF

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

(57) Abstract: The invention relates to structurally viscose clear lacquer slurry containing strong and/or highly viscose particles which are dimensionally stable when stored or used, and at least one cross-linking agent which is selected from the group consisting of alkoxyolated fatty alcohols with 16 to 18 carbon atoms in the alkyl residue and in the statistical agent at least 20 oxaalkandiyl groups in the molecule. The invention also relates to the method for the production and use thereof.

(57) Zusammenfassung: Strukturviskose Klarlack-Slurry, enthaltend feste und/oder hochviskose, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel und mindestens ein Netzmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus alkoxylierten Fettalkoholen mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und im statistischen Mittel mindestens 20 Oxaalkandiyl-Gruppen im Molekül; Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.



WO 03/010247 A1

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

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue strukturviskose Klarlack-Slurry.  
5 Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung strukturviskoser Klarlack-Slurries. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen strukturviskosen Klarlack-Slurry für die Automobilerstlackierung, die Automobilreparaturlackierung, die Lackierung von Bauwerken im Innen-  
10 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. Nicht zuletzt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen  
15 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  
20 Pulverklarlack-Slurry bekannt, die mit Hilfe eines Sekundärdispersionsverfahrens, bei dem die Dispergiervorrichtungen Druckentspannungshomogenisierdüsen enthalten, herstellbar ist. Es ist notwendig, zur Stabilisierung zusätzlich zu der ionischen Stabilisierung auch noch externen Emulgatoren oder Netzmittel anzuwenden, die indes  
25 nicht näher spezifiziert werden. Außerdem enthalten diese bekannten Klarlack-Slurries immer gewisse Mengen an organischen Cosolventien oder Verlaufmitteln, die nicht entfernt werden können, weil sie für die Verlaufeigenschaften des angetrockneten Films essentiell sind. 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 Direkt dispergiervorgang 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  $1 \times 10$  bis  $9,8 \times 10.000 \text{ W/cm}^3$  eingesetzt wird. Die bekannten Klarlack-Slurries benötigen zu ihrer Stabilisierung nicht näher spezifizierte externe Emulgatoren oder Netzmittel; ein komplexes Viskositätsverhalten wird nicht beschrieben.

15

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  $20 \mu\text{m}$  und einer maximalen Teilchengröße von  $30 \mu\text{m}$ , wobei die Klarlack-Slurry einen Gehalt an Ionen bildenden Gruppen von  $0,05$  bis  $1 \text{ meq/g}$ , einen Gehalt an Neutralisationsmitteln von  $0,05$  bis  $1 \text{ meq/g}$  und eine Viskosität von

25

- (i)  $50$  bis  $1000 \text{ mPas}$  bei einer Scherrate von  $1.000 \text{ s}^{-1}$ ,
- (ii)  $150$  bis  $8.000 \text{ mPas}$  bei einer Scherrate von  $10 \text{ s}^{-1}$  und
- (iii)  $180$  bis  $12.000 \text{ mPas}$  bei einer Scherrate von  $1 \text{ s}^{-1}$

30 aufweist.

Die bekannte strukturviskose Klarlack-Slurry wird 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 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  $\mu\text{m}$  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.

- 5 Die Klarlack-Slurries 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-  
10 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  
15 442.9 wird die Klarlack-Slurry des deutschen Patent DE 198 41 842 C 2 noch nachträglich einer Naßvermahlung unterworfen.

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

1. die Partikel

25

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

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

5 und wobei

2. die Klarlack-Slurry

- 2.1 einen Gehalt an potentiell ionischen Gruppen von 0,01 bis 1 meq/g Festkörper,
- 10 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
- 15 2.3 eine Viskosität von (i) 50 bis 1000 mPas bei einer Scherrate von  $1000\text{ s}^{-1}$ , (ii) 150 bis 8000 mPas bei einer Scherrate von  $10\text{ s}^{-1}$  und (iii) 180 bis 12000 mPas bei einer Scherrate von  $1\text{ s}^{-1}$

20 aufweist. Die strukturviskose Klarlack-Slurries kann ebenfalls nach dem Sekundärdispersionsverfahren hergestellt werden.

In der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 100 27 290.8 werden Klarlack-Slurries beschrieben, die unter anderem nach dem

25 Sekundärdispersionsverfahren hergestellt werden können. Der wesentliche Bestandteil der Klarlack-Slurries ist mindestens ein Addukt von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an mindestens ein Glykol, insbesondere Ethylenglykol, 1,3- und/oder 1,2-Propylenglykol oder 1,2-, 1,3- und/oder 1,4-Butylenglykol. Beispiele gut geeigneter Addukte sind

30 Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Blockmischpolymerisate von

Ethylenoxid und Propylenoxid (Plurionics®) oder Polytetramethylenglykole (Polytetrahydrofurane) (vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 457, „Polyalkylenglykole“), von denen die Addukte von Propylenoxid an 1,3- und/oder 1,2-Propylenglykol, d.h. die Polypropylenglykole, besonders vorteilhaft sind und daher erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet werden. Besonders gut geeignete Polypropylenglykole weisen ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 350 bis 1.000, bevorzugt 400 bis 950, besonders bevorzugt 450 bis 900, ganz besonder bevorzugt 500 bis 850 und insbesondere 550 bis 800 Dalton auf. Die Polypropylenglykole sind kommerzielle Produkte und werden beispielsweise von der Firma BASF Aktiengesellschaft unter der Marke Pluriol® 400, 600 oder 900 vertrieben, wobei die nachgestellten Ziffern das Molekulargewicht oder dessen Größenordnung angeben. Der Gehalt der Klarlack-Slurries an den Addukten liegt vorzugsweise bei 0,01 bis 2,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper einer gegebenen Klarlack-Slurry. Die Addukte werden den Klarlack-Slurries vor der Naßvermahlung zugesetzt.

Da die Klarlack-Slurries vor ihrer Applikationen filtriert werden müssen, ist es wesentlich, daß sie eine gute Filtrierbarkeit aufweisen. Dabei werden sie in den Anlagen der Anwender, insbesondere in den Linien der Automobilhersteller, durch Zahnradpumpen gefördert. Durch diese Belastung kann aber die Filtrierbarkeit signifikant verschlechtert werden. Durch die schlechtere Filtrierbarkeit der belasteten Klarlack-Slurries resultieren Klarlackierungen mit verschlechterten optischen Eigenschaften (Appearance). Ein Zusatz von externen Emulgatoren oder Netzmitteln verbessert häufig die Filtrierbarkeit, verschlechtert aber die Zahnradpumpengängigkeit und das strukturviskose Verhalten der Klarlack-Slurries sowie die Chemikalienbeständigkeit der hieraus hergestellten Klarlackierungen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine neue strukturviskose Klarlack-Slurry bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern bei einer guten Filtrierbarkeit eine gute  
5 Zahnradpumpengängigkeit aufweist. Die neue strukturviskose Klarlack-Slurry soll Klarlackierungen liefern, die in ihren optischen Eigenschaften (Appearance) und Chemikalienbeständigkeit den aus den bekannten Klarlack-Slurries hergestellten Klarlackierungen zumindest ebenbürtig sind.

10 Demgemäß wurde die neue strukturviskose Klarlack-Slurry gefunden, enthaltend feste und/oder hochviskose, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel und mindestens ein Netzmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus alkoxylierten Fettalkoholen mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und im  
15 statistischen Mittel mindestens 20 Oxaalkandiyl-Gruppen im Molekül.

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

20 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 an sich  
25 bekannten Klarlack-Slurries eine geringe Mengen speziell ausgewählter Netzmittel zugesetzt wurde. Dies war umso überraschender, als aus dem Stand der Technik keine Hinweise auf einen Zusammenhang zwischen den erfindungsgemäß zu verwendenden Netzmitteln einerseits und der Filtrierbarkeit und Zahnradpumpengängigkeit von Klarlack-Slurries  
30 andererseits hervorgehen.

Die erfindungsgemäßen Slurries können von unterschiedlicher Zusammensetzung sein. So kommen beispielsweise

- 5     -     die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 195 40 977 A 1 oder DE 19832 2 06 A 1 bekannten, mit Hilfe von Mahl- und Dispergierv Verfahren hergestellten, thermisch oder mit aktinischer Strahlung härtbaren Klarlack-Slurries,
- 10    -     die aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 59 923 A 1 bekannten, mit Hilfe von Primärdispersionsverfahren hergestellten, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Klarlack-Slurries,
- 15    -     die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 97/45476, WO 98/45356 oder WO 00/17256 oder dem amerikanischen Patent US 4,056,653 A bekannten oder in den nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldungen DE 100 06 673.9 oder DE 100 18 581.9 beschriebenen thermisch oder thermisch und mit aktinischer  
20    Strahlung härtbaren Klarlack-Slurries, die mit Hilfe von Schmelzeemulgierv Verfahren hergestellt werden, oder
- die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 198 41 842 A 1, DE 196 17 086 A 1 oder DE 199 08 018 A 1 oder der europäischen  
25    Patentanmeldung EP 0 899 282 A 1 bekannten oder in der vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 100 55 464.4 beschriebenen, mit Hilfe von Sekundärdispersionsverfahren hergestellten, thermisch oder thermisch und mit aktinischer  
      Strahlung härtbaren Klarlack-Slurries

als Basis für die erfindungsgemäßen Slurries in Betracht.

Von diesen sind die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 198 41 842 A 1 oder DE 199 08 018 A 1 bekannten oder die in der nicht  
5 vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 100 55 464.4  
beschriebenen, mit Hilfe von Sekundärdispersionsverfahren hergestellten,  
thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, von  
organischen Lösemitteln freien oder im wesentlichen freien Klarlack-  
Slurries von Vorteil und werden daher erfindungsgemäß bevorzugt  
10 eingesetzt.

Ganz besonders bevorzugt sind die nach dem  
Sekundärdispersionsverfahren hergestellten Klarlack-Slurries, die die  
nachstehend beschriebenen speziellen Methacrylatcopolymerisate als  
15 Bindemittel in den dimensionsstabilen Partikeln enthalten.

Die erfindungsgemäße Slurry enthält als erfindungswesentlichen  
Bestandteil mindestens ein, insbesondere ein, Netzmittel, ausgewählt aus  
der Gruppe, bestehend aus alkoxylierten Fettalkoholen mit 16 bis 18  
20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und im statistischen Mittel mindestens 20,  
vorzugsweise mindestens 25, bevorzugt mindestens 30, besonders  
bevorzugt mindestens 35, ganz besonders bevorzugt mindestens 40 und  
insbesondere mindestens 45 Oxaalkandiyl-Gruppen im Molekül.

25 Geeignete Oxaalkandiyl-Gruppen sind 1-Oxapropan-1,3-diyl, 1-Oxabutan-  
1,4-diyl, 1-Oxabutan-1,3-diyl, 1-Oxapentan-1,5-diyl oder 1-Oxapentan-1,3-  
diyl, bevorzugt 1-Oxapropan-1,3-diyl und 1-Oxabutan-1,3-diyl,  
insbesondere 1-Oxapropan-1,3-diyl (Ethylenoxid-Gruppe).

Das Netzmittel kann mindestens zwei Arten dieser Oxaalkandiyl-Gruppen enthalten. Die Oxaalkandiyl-Ketten können dabei statistisch, alternierend oder blockartig aufgebaut sein. Vorzugsweise enthält das Netzmittel nur eine Art von Oxaalkandiyl-Gruppen, insbesondere die Ethylenoxid-  
5 Gruppen.

Die erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten Netzmittel aus der Gruppe der Fettalkohole mit 16 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylrest und mit mindestens 20 Ethylenoxid-Gruppen im Molekül sind handelsübliche  
10 Verbindungen und werden beispielsweise von der Firma BASF Aktiengesellschaft unter der Marke Lutensol® AT 25 (25 Ethylenoxid-Gruppen im Molekül) und AT 50 (50 Ethylenoxid-Gruppen im Molekül) vertrieben.

15 Vorzugsweise werden die erfindungsgemäß zu verwendenden Netzmittel in einer Menge von 0,01 bis 2,5, bevorzugt 0,05 bis 2,4, besonders bevorzugt 0,1 bis 2,2, ganz besonders bevorzugt 0,15 bis 2 und insbesondere 0,2 bis 1,8 Gew.-%, jeweils bezogen auf eine gegebene Klarlack-Slurry, verwendet.

20

Die erfindungsgemäße Slurry enthält dimensionsstabile 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  
25 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 1 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%  
5 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.

10 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 derzeit in der Automobilindustrie bei der Endlackierung von Automobilen praktiziert werden, eine deutlich geringere Neigung zu Kochern und zum  
15 „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  
20 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 der Spülkanäle der hochempfindlichen Applikationsapparaturen zu rechnen ist.

25 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 hat 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  
5 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  
10 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-,  
15 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  
20 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. Beispielfhaft seien N,N-Dimethylethanolamin oder Aminomethylpropanolamin (AMP) genannt.

25

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.

30

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  
5 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  
10 Einsatzgebiet deren typische Nebeneigenschaften wie ihre Neigung zur Vergilbung verkraftet.

Beispiele für geeignete Bindemittel sind statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebaute lineare und/oder verzweigte und/oder kammartig  
15 aufgebaute (Co)Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren, oder Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze. Zu diesen Begriffen wird ergänzend auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, »Polyaddition« und »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«, sowie Seiten 463  
20 und 464, »Polykondensate«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze«, sowie Seiten 73 und 74, „Bindemittel“, verwiesen.

Beispiele geeigneter (Co)Polymerisate sind (Meth)Acrylat(co)polymerisate  
25 oder partiell verseifte Polyvinylester, insbesondere (Meth)Acrylatcopolymerisate.

Beispiele geeigneter Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze sind Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate,  
30 Polyether, Epoxidharze, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe,

Polyamide, Polyimide, Polyester-Polyurethane, Polyether-Polyurethane oder Polyester-Polyether-Polyurethane.

Diese Oligomere und Polymere sind dem Fachmann bekannt, und  
5 zahlreiche geeignete Verbindungen sind am Markt erhältlich.

Erfindungsgemäß sind die (Meth)Acrylatcopolymerisate, die Polyester, die Alkydharze, die Polyurethane und/oder die acylierten Polyurethane von Vorteil und werden deshalb bevorzugt verwendet.

10

Gut geeignete (Meth)Acrylatcopolymerisate und Verfahren zu ihrer Herstellung werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 199 08 018 A 1, Seite 9, Zeile 44, bis Seite 10, Zeile 53, in der europäischen Patentanmeldung EP 0 767 185 A 1, den deutschen  
15 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  
20 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,  
25 1995, Seiten 1409 bis 1416, beschrieben werden, in Betracht.

Gut geeignete Polyester und Alkydharze sowie ihre Herstellung werden beispielsweise in dem Standardwerk Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, Band 14, Urban & Schwarzenberg,  
30 München, Berlin, 1963, Seiten 80 bis 89 und Seiten 99 bis 105, sowie in

den Büchern: „Résines Alkydes-Polyesters“ von J. Bourry, Paris, Verlag Dunod, 1952, „Alkyd Resins“ von C. R. Martens, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1961, sowie „Alkyd Resin Technology“ von T. C. Patton, Interscience Publishers, 1962, beschrieben.

5

Gut geeignete Polyurethane und/oder acrylierte Polyurethane sowie ihre Herstellung werden beispielsweise in den Patentschriften EP 0 708 788 A 1, DE 44 01 544 A 1 oder DE 195 34 361 A 1 beschrieben.

- 10 Ganz besondere Vorteile resultieren für die erfindungsgemäßen Slurries, wenn ihre dimensionsstabilen Partikel als Bindemittel mindestens ein Methacrylatcopolymerisat enthalten, das, bezogen auf ein gegebenes Methacrylatcopolymerisat, mindestens 90, vorzugsweise mindestens 95 und insbesondere mindestens 99 Gew.-% Methacrylatcomonomere,
- 15 inklusive potentiell ionische Gruppen enthaltende Methacrylatcomonomere, einpolymerisiert enthält.

Vorzugsweise handelt es sich bei den potentiell ionische Gruppen enthaltenden (Meth)Acrylatcomonomeren um Acrylsäure, beta-

20 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

25 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.

30

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

5

Vorzugsweise wird die Glasübergangstemperatur  $T_g$  der Methacrylatcopolymerisate über mindestens ein von reaktiven funktionellen Gruppen und von potentiell ionischen Gruppen freies Methacrylatcomonomer eingestellt. Bevorzugt wird die  
10 Glasübergangstemperatur  $T_g$  über mindestens zwei, insbesondere zwei, von reaktiven funktionellen Gruppen und von potentiell ionischen Gruppen freien Methacrylatcomonomeren eingestellt. Vorzugsweise weichen die Glasübergangstemperaturen  $T_g$  der jeweiligen Homopolymerisate der von reaktiven funktionellen Gruppen und von potentiell ionischen Gruppen  
15 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-,  
20 Cyclopentyl-, n-Hexyl- und Cyclohexylmethacrylat. Von diesen sind i-Butylmethacrylat (Glasübergangstemperatur  $T_g$  des Homopolymerisats: 53 °C) und n-Butylmethacrylat (Glasübergangstemperatur  $T_g$  des Homopolymerisats: 20 °C) von Vorteil und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

25

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  
30 Menge so gewählt wird, daß die resultierenden Methacrylatcopolymerisate

die vorstehend beschriebenen Glasübergangstemperatur  $T_g$  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  
5 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 : 1, bevorzugt 8 : 1 bis 1 : 4, besonders bevorzugt 6 : 1 bis 1 : 2, ganz  
10 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  
15 die Vernetzung unwesentliche Anzahl an reaktiven funktionellen Gruppen.

Handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Slurries um thermisch selbstvernetzende, enthalten die Methacrylatcopolymerisate die nachstehend beschriebenen komplementären reaktiven funktionellen  
20 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  
25 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  
30 Slurries keine weiteren strahlenhärtbaren Bestandteile enthalten.

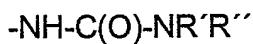
Handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Slurries um Dual-Cure-Slurries, enthalten die Methacrylatcopolymerisate reaktive funktionelle Gruppen für die thermische Vernetzung und/oder reaktive funktionelle Gruppen mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung enthalten. Die reaktiven 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.

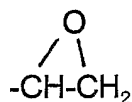
**Übersicht: Beispiele komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen**

|    | <u>Bindemittel</u>              | und  | <u>Vernetzungsmittel</u>               |
|----|---------------------------------|------|----------------------------------------|
| 5  |                                 | oder |                                        |
|    | <u>Vernetzungsmittel und</u>    |      | <u>Bindemittel</u>                     |
|    | -SH                             |      | -C(O)-OH                               |
| 10 | -NH <sub>2</sub>                |      | -C(O)-O-C(O)-                          |
|    | -OH                             |      | -NCO                                   |
| 15 | -O-(CO)-NH-(CO)-NH <sub>2</sub> |      | -NH-C(O)-OR                            |
|    | -O-(CO)-NH <sub>2</sub>         |      | -CH <sub>2</sub> -OH                   |
|    | >NH                             |      | -CH <sub>2</sub> -O-R                  |
| 20 |                                 |      | -NH-CH <sub>2</sub> -O-R               |
|    |                                 |      | -NH-CH <sub>2</sub> -OH                |
| 25 |                                 |      | -N(-CH <sub>2</sub> -O-R) <sub>2</sub> |
|    |                                 |      | -NH-C(O)-CH(-C(O)OR) <sub>2</sub>      |
| 30 |                                 |      | -NH-C(O)-CH(-C(O)OR)(-C(O)-R)          |

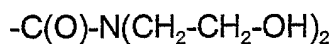
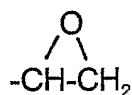
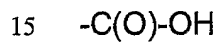
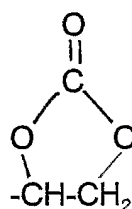
20



5



10



20

Die Auswahl der jeweiligen komplementären reaktiven funktionellen 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-  
5 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-  
10 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-  
15 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  
20 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  
25 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 bevorzugt 60 bis 200, ganz besonders bevorzugt 80 bis 190 und insbesondere 90 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  
5 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-  
10 , Amino-, Alkoxymethylamino-, Carbat-, Allophanat- oder Iminogruppe pro Molekül tragen, wie

- Hydroxyalkylester der Methacrylsäure, die sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder die  
15 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-  
20 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;  
25
- 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  
30 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;

- 5 - 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;  
10
- Methacrylsäureamide wie Methacrylsäureamid, N-Methyl-, N-Methylol-, N,N-Dimethylol-, N-Methoxymethyl-, N,N-Di(methoxymethyl)-, N-Ethoxymethyl- und/oder N,N-Di(ethoxyethyl)-methacrylsäureamid;  
15
- Methacryloyloxyethyl-, propyl- oder butylcarbamate oder -allophanate; weitere Beispiele geeigneter Methacrylatcomonomere, welche Carbamatgruppen enthalten, werden in den Patentschriften US  
20 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  
25 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  
30 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  
5 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-  
10 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  
15 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  
20 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  
25 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  
30 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.

- 5 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  
10 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.

- 15 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  
20 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  
25 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  
30 Hydroxylgruppen mit Doppelbindungen enthaltenden Isocyanaten wie

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

5

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

10 Verfahren zur Herstellung der bevorzugt verwendeten Methacrylatcopolymerisate sind aus den vorstehend zitierten Patentanmeldungen, Patenten und Literaturstellen bekannt. Besonders bevorzugt werden die Methacrylatcopolymerisate unter Druck hergestellt.

15 Der Gehalt der dimensionsstabilen Partikel an den vorstehend beschriebenen Bindemitteln kann breit variieren. Vorzugsweise liegt er im Falle der thermisch fremdvernetzenden oder der thermisch fremdvernetzenden und mit aktinischer Strahlung härtbaren erfindungsgemäßen Slurries bei 5 bis 80, bevorzugt 6 bis 75, besonders  
20 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 100 Gew.-  
25 % betragen.

Die dimensionsstabilen Partikel der thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren erfindungsgemäßen Slurries können Vernetzungsmittel enthalten, die komplementäre reaktive funktionelle  
30 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 Römpf 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,
- 5 - 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
- 10 - 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  
15 Gemisch aus mindestens zwei Vernetzungsmittel eingesetzt werden. Erfindungsgemäß bieten die blockierten Polyisocyanate und/oder Tris(alkoxycarbonylamino)triazine, insbesondere die blockierten Polyisocyanate, besondere Vorteile und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

20

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  
25 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 dimensionsstabilen Partikel der erfindungsgemäßen Slurry können  
30 neben den vorstehend beschriebenen wesentlichen Bestandteilen Additive

enthalten, wie sie in Klarlacken üblicherweise verwendet werden. Hierbei ist es wesentlich, daß diese Additive die Glasübergangstemperatur  $T_g$  der Bindemittel nicht wesentlich absenken.

- 5 Beispiele geeigneter Additive sind von den vorstehend beschriebenen Bindemitteln und Vernetzungsmitteln verschiedene Polymere, Katalysatoren für die Vernetzung, Entschäumer, Haftvermittler, Additive zur Verbesserung der Untergrundbenetzung, Additive zur Verbesserung der Oberflächenglätte, Mattierungsmittel, Lichtschutzmittel, Korrosionsinhibitoren,
- 10 ren, Biozide, Flammschutzmittel oder Polymerisationsinhibitoren, insbesondere Photoinhibitoren, wie sie in dem Buch „Lackadditive“ von Johan Bielemann, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben werden.
- 15 Darüber hinaus können die dimensionsstabilen Partikel noch von den vorstehend beschriebenen Bindemitteln verschiedene, mit aktinischer Strahlung härtbare Bestandteile als Additive enthalten, wenn erfindungsgemäße Slurry thermisch und mit aktinischer Strahlung oder mit aktinischer Strahlung alleine härtbar sein soll. Hierbei handelt es sich
- 20 beispielsweise um
- die in 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,

25 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

30 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;

5

- 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« beschrieben; oder um

10

- 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.

15

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

- 20 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  
25 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 hydroxyliischen Verbindungen mit organophilem Rest  
30 sind.

Ebenfalls kommerziell erhältlich sind ionische Verdicker. Diese enthalten üblicherweise anionische Gruppen und basieren insbesondere auf speziellen Polyacrylatharzen mit Säuregruppen, die teilweise oder  
5 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  
10 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  
15 allermeisten Fällen reicht jedoch ein Verdicker, insbesondere ein nichtionischer Verdicker, aus, um das gewünschte struktursviskose Verhalten einzustellen.

Die Menge der zuzusetzenden Verdicker und, sofern zwei unterschiedliche  
20 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  
25 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  
30 Scherrate von 1000 s<sup>-1</sup> und von 150 bis 8000 mPas bei einer Scherrate

von  $10 \text{ s}^{-1}$  sowie von 180 bis 12000 mPas bei einer Scherrate von  $1 \text{ s}^{-1}$  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 hyperververzweigte 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.

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  
5 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  
10 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.

15 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  
20 Wasserstoffverbindungen, organische und anorganische Basen, organische und anorganische Säuren oder Oxide handeln.

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

25 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 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, Ammoniumsulfatmonohydrat, 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  
5 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.

10 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  
15 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 Visko-  
sität während der Verdünnung erkennbar.

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

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die erfindungsgemäß zu  
25 verwendenden Netzmittel der organischen Lösung und/oder dem Wasser  
vor oder während dem Emulgieren zugesetzt wird. Vorzugsweise werden  
sie der organischen Lösung zugegeben.

Die so erhaltene, noch lösemittelhaltige Emulsion wird anschließend durch  
30 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  
5 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  
10 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  
15 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  $T_g$  der  
20 dispergierten Teilchen an, und es bildet sich anstelle der bisherigen lösemittelhaltigen Emulsion eine Dispersion, d.h. die erfindungsgemäße Slurry, aus.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Salze können in unterschiedlicher  
25 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, insbesondere Zahnradpumpen, den vorstehend beschriebenen Vorrichtungen zugeführt

und im Kreis hierrüber gefahren, bis die gewünschte Teilchengröße erreicht ist.

Die erfindungsgemäße Slurry weist vorteilhafterweise einen  
5 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  
10 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  
15 physikalischen Parameters ermitteln. Beispiele geeigneter Filter sind  
Monofilament-Flächenfilter oder -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.

20

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  
25 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  
30 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.

5

In dem nachfolgenden Einbrennschritt wird die nun weitgehend wasserfreie Pulverschicht zur Vernetzung gebracht. In manchen Fällen kann es von Vorteil sein, den Verlaufprozess und die Vernetzungsreaktion mit einem zeitlichen Versatz ablaufen zu lassen, indem ein  
10 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.

15 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,  
20 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  
25 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  
30 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.

- 5 Vor allem aber hat die erfindungsgemäße Slurry eine sehr gute Filtrierbarkeit bei einer sehr guten Zahnradpumpengängigkeit.

Wegen dieses vorteilhaften Eigenschaftsprofils ist die erfindungsgemäße Slurry hervorragend für die Automobilerstlackierung, die  
10 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,  
15 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.

- 20 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.

- 25 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

#### 5 Die Herstellung eines erfindungsgemäß zu verwendenden Methacrylatcopolymerisats (Bindemittel)

39,75 Gewichtsteile Methylethylketon wurden in einem Reaktionsgefäß, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler, Ölheizung,  
10 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  
15 TBPEH gleichmäßig zudosiert.

15 Minuten nach dem Beginn der Initiatorodosierung wurde aus dem zweiten Zulaufgefäß eine Monomermischung aus 27,5 Gewichtsteilen n-Butylmethacrylat, 9,15 Gewichtsteilen i-Butylmethacrylat, 12,75  
20 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  
25 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.-%  
30 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.

## 5 Herstellbeispiel 2

### Die Herstellung eines blockiertes Polyisocyanats auf der Basis von Hexamethylendiisocyanat

- 10 534 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
- 15 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
- 20 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
- 25 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.

### Beispiele 1 bis 4 und Vergleichsversuche V1 und V2

**Die Herstellung erfindungsgemäßer Slurries (Beispiele 1 bis 4) und nicht erfindungsgemäßer Slurries (Vergleichsversuche V1 und V2) und ihre anwendungstechnischen Eigenschaften**

5 Beispiel 1:

961,8 Gewichtsteile der Methacrylatcopolymerisatlösung des Herstellbeispiels 1 und 484,6 Gewichtsteile der Lösung des blockierten Polyisocyanats des Herstellbeispiels 2 wurden bei Raumtemperatur in  
10 einem offenen Rührgefäß während 15 Minuten miteinander vermischt. Zu der resultierenden Mischung wurden 21,5 Gewichtsteile Tinuvin ® 400 und 10,7 Gewichtsteile Tinuvin ® 123 (handelsübliche Lichtschutzmittel der Firma Ciba Specialty Chemicals, Inc.) und 15 Gewichtsteile Lutensol ® AT 50 (ethoxylierter mit Alkohol mit 16 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylrest  
15 und im statistischen Mittel 50 Ethylenoxid-Gruppen im Molekül der Firma BASF-Aktiengesellschaft) hinzugefügt, wonach die Mischung bei Raumtemperatur während 30 Minuten gerührt wurde. Anschließend wurden noch 0,86 Gewichtsteile Dibutylzinndilaurat und 4,68 Gewichtsteile Dimethylethanolamin hinzugefügt. Die resultierende Mischung wurde für  
20 weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wurde sie mit 735 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser, in dem 1,462 Gewichtsteile Ammoniumacetat gelöst waren, in kleinen Portionen versetzt. Nach einer Pause von 15 Minuten wurden weitere 780  
25 Gewichtsteile deionisiertes Wasser innerhalb von 30 Minuten gleichmäßig hinzugegeben.

Die resultierende wäßrige Emulsion wurde mit 739 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser verdünnt. Hiernach wurde ihr an einem  
30 Rotationsverdampfer unter Vakuum die gleiche Menge eines Gemischs

aus flüchtigen organischen Lösemitteln und Wasser entzogen, bis der Festkörpergehalt bei 37 Gew.-% lag (1h bei 130°C).

Zur Einstellung der gewünschten Strukturviskosität wurden in die Slurry 90  
5 Gewichtsteile Acrysol ® RM-8W (handelsüblicher nichtionischer  
Assoziativverdicker der Firma Rohm & Haas) und 1,57 Gewichtsteile  
Baysilon ® Al 3468 (handelsübliches Verlaufmittel der Firma Bayer AG)  
eingeführt.

10 Beispiel 2:

Beispiel 1 wurde wiederholt, nur daß das Lutensol ® AT 50 der wäßrigen  
Phase vor dem Emulgieren zugesetzt wurde.

15 Beispiel 3:

Beispiel 1 wurde wiederholt, nur daß anstelle von Lutensol ® AT 50  
Lutensol ® AT 25 (ethoxylierter Fettalkohol mit 16 bis 18 Kohlenstoffatome  
im Alkylrest und im statistischen Mittel 25 Ethylenoxid-Gruppen im Molekül  
20 der Firma BASF-Aktiengesellschaft) verwendet wurde.

Beispiel 4:

Beispiel 2 wurde wiederholt, nur daß anstelle von Lutensol ® AT 50  
25 Lutensol ® AT 25 verwendet wurde.

Vergleichsversuch V1:

Beispiel 3 wurde wiederholt, nur daß das Lutensol ® AT 25 der fertigen  
30 Klarlack-Slurry zugesetzt wurde.

Vergleichsversuch V2:

Vergleichsversuch V1 wurde wiederholt, nur daß kein Netzmittel verwendet  
5 wurde.

Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Teilchengrößen, die  
strukturviskosen Eigenschaften sowie die Filtrierbarkeit vor und nach der  
5fachen Passage der Slurries über eine Zahnradpumpe.

10

Die in der Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse untermauern, daß  
nur die erfindungsgemäßen Slurries eine sehr gute Filtrierbarkeit und eine  
sehr gute Zahnradpumpengängigkeit aufwiesen. Dabei konnte die durch  
die erfindungsgemäß zu verwendenden Netzmittel hervorgerufene  
15 Abschwächung des strukturviskosen Verhaltens in Kauf genommen  
werden. Außerdem zeigen die Versuchsergebnisse, daß die Netzmittel ihre  
Wirkung am besten entfalten, wenn sie bei dem  
Sekundärdispersionsverfahren vor dem Emulgieren zugesetzt werden.

20

**Tabelle 1: Teilchengrößen, strukturviskoses Verhalten und Filtrierbarkeit der erfindungsgemäßen Slurries (Beispiele 1 bis 4) und der nicht erfindungsgemäßen Slurries (Vergleichsversuche V1 und V2)**

|    |                                                              |                         |          |          |          |           |           |
|----|--------------------------------------------------------------|-------------------------|----------|----------|----------|-----------|-----------|
| 5  | <b>Eigenschaften</b>                                         | <b>Beispiele:</b>       |          |          |          |           |           |
|    |                                                              | <b>Vergleichsvers.:</b> |          |          |          |           |           |
|    |                                                              | <b>1</b>                | <b>2</b> | <b>3</b> | <b>4</b> | <b>V1</b> | <b>V2</b> |
| 10 | <u>Teilchengröße (<math>\mu\text{m}</math>)<sup>a)</sup></u> |                         |          |          |          |           |           |
|    | <u>vor Zugabe von Verdicker:</u>                             |                         |          |          |          |           |           |
|    | mittlere Teilchengröße                                       | 6,13                    | 7,16     | 3,69     | 2,84     | 4,26      | 6,81      |
|    | d90 (90% der Teilchen <)                                     | 10,28                   | 13,36    | 7,76     | 4,81     | 9,19      | 15,12     |
| 15 | <u>nach Zugabe von Verdicker:</u>                            |                         |          |          |          |           |           |
|    | mittlere Teilchengröße                                       | 6,07                    | 6,89     | 3,73     | 2,66     | 4,32      | 6,78      |
|    | d90 (90% der Teilchen <)                                     | 10,32                   | 12,22    | 8,17     | 5,29     | 9,7       | 15,2      |
| 20 | <u>Viskosität<sup>b)</sup> (dPas)</u>                        |                         |          |          |          |           |           |
|    | <u>Scherrate (<math>\text{s}^{-1}</math>):</u>               |                         |          |          |          |           |           |
|    | 10                                                           | 87                      | 209      | 224      | 434      | 751       | 904       |
|    | 100                                                          | 45                      | 129      | 137      | 244      | 469       | 129       |
|    | 1.000                                                        | 29                      | 79       | 73       | 131      | 229       | 66        |
| 25 | <u>Filtrierbarkeit<sup>c)</sup>:</u>                         |                         |          |          |          |           |           |
|    | <u>Durchgangsmenge (g)</u>                                   |                         |          |          |          |           |           |
|    | <u>bei Maschenweite:</u>                                     |                         |          |          |          |           |           |
|    | 25 $\mu\text{m}$                                             | 1.943                   | 2.500    | 2.360    | 2.410    | 445       | 0         |
|    | 50 $\mu\text{m}$                                             | -                       | -        | -        | -        | -         | 336       |

Filtrierbarkeit <sup>d)</sup>:

Durchgangsmenge (g)

bei Maschenweite:

|   |       |       |       |       |     |   |   |
|---|-------|-------|-------|-------|-----|---|---|
|   | 25 µm | 1.880 | 1.200 | 2.191 | 450 | 0 | 0 |
| 5 | 50 µm | -     | -     | -     | -   | - | - |

Filtrierbarkeit <sup>e)</sup>:

nach 5facher Passage

über die Zahnradpumpe:

|    |                        |     |    |    |     |   |   |
|----|------------------------|-----|----|----|-----|---|---|
| 10 | Durchgangsmenge (g)    |     |    |    |     |   |   |
|    | bei Maschenweite 25 µm | 107 | 67 | 93 | 300 | 0 | 0 |

---

- a) Laserbeugungsmethode (Meßgerät der Firma Malvern);
- 15 b) Kegel-Platte-Viskosimeter bei 18 °C;
- c) Beutelfilterplättchen, eingesetzte Menge an Slurry: 2.500 g;
- 20 d) Beutelfilterplättchen, eingesetzte Menge an Slurry: 2.500 g,  
Standzeit der Slurries: 4 Tage;
- e) Beutelfilterplättchen, eingesetzte Menge an Slurry: 2.500 g;

25

In einer ersten Serie wurden die unbelasteten filtrierte  
 erfindungsgemäßen Slurries der Beispiele 1 bis 4 und die unbelastete  
 filtrierte, nicht erfindungsgemäße Slurry des Vergleichsversuchs V2 in  
 Keilform auf Prüfbleche appliziert und während 30 Minuten bei 145 °C  
 30 eingebrannt.

In einer zweiten Serie wurden die belasteten filtrierte erfindungsgemäßen Slurries der Beispiele 1 bis 4 und die belastete filtrierte nicht erfindungsgemäße Slurry des Vergleichsversuchs V2 in Keilform auf Prüfbleche appliziert und ebenfalls während 30 Minuten bei 145 °C eingebrannt.

Anhand der keilförmig aufgetragenen Klarlackierungen der Beispiele 1 bis 4 und des Vergleichsversuchs V2 wurden die Schichtdicken bestimmt, ab denen Kantenkocher und Flächenkocher auftraten. Außerdem wurde bestimmt, ab welchen Schichtdicken eine Benetzung des Untergrunds (Elektrotauchlackierung, KTL und Basislackierung »nachtschwarz« NS) eintrat. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 2.

**Tabelle 2: Verlaufseigenschaften und Benetzungsverhalten der erfindungsgemäßen Klarlackierungen 1 bis 4 und der nicht erfindungsgemäßen Klarlackierung V2**

| Eigenschaften | Beispiele        |   |   |   |    |
|---------------|------------------|---|---|---|----|
|               | Vergleichsvers.: |   |   |   |    |
|               | 1                | 2 | 3 | 4 | V2 |

Unbelastete Slurry:

25

Ab Schichtdicke (µm)

|                |     |     |     |     |     |
|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Kantenkocher:  | 168 | 145 | 150 | 150 | 160 |
| Flächenkocher: | 89  | 79  | 90  | 89  | 76  |

30 Ab Schichtdicke (µm)

Benetzung von

KTL: 24 18 15 15 19

NS: 28 11 11 19 19

5 Belastete Slurry:Ab Schichtdicke ( $\mu\text{m}$ )

Kantenkocher: 166 150 163 149 nicht

gemessen

10 Flächenkocher: 73 86 61 80 nicht

gemessen

Ab Schichtdicke ( $\mu\text{m}$ )

Benetzung von

15 KTL: 25 18 18 15 nicht

gemessen

NS: 12 15 14 11 nicht

gemessen

20

KTL Elektrotacklackierung;

NS Basislackierung »Nachtschwarz«;

25 Für eine dritte Serie wurde ein sogenannter integrierter Aufbau mit einem schwarzen Basislack vorbereitet.

Hierzu wurde auf mit handelsüblichem Elektrotacklack kathodisch beschichteten Stahltafeln mit einer Becherpistole zunächst eine Funktionsschicht (Ecoprime®; BASF Coatings AG) appliziert. Nach 5-  
 30 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 belasteten  
 5 filtrierten erfindungsgemäßen Slurries der Beispiele 1 bis 4 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 in waagerechter Stellung eingebrannt.

10 Die applizierten Naßschichten waren so gewählt, daß nach dem  
 Einbrennen die Trockenschichtdicken für die Funktionsschicht und den  
 Wasserbasislack jeweils bei 15 µm lagen.

Wichtige anwendungstechnische Eigenschaften der erfindungsgemäßen  
 15 Klarlackierungen 1 bis 4 finden sich in der Tabelle 3.

**Tabelle 3: Verlaufseigenschaften (Wave Scan) und Glanz/Haze der  
 erfindungsgemäßen Klarlackierungen 1 bis 4**

| 20 Eigenschaften        | Beispiele |          |          |          |
|-------------------------|-----------|----------|----------|----------|
|                         | 1         | 2        | 3        | 4        |
| Schichtdicke (µm)       | 54        | 46       | 52       | 45       |
| 25 Glanz/Haze           |           |          |          |          |
| (20 °) nach DIN 67530:  | 83/11     | 83/12    | 83/5     | 83/5     |
| Wave Scan <sup>a)</sup> |           |          |          |          |
| 30 Long Wave/Short Wave | 3,2/14,1  | 2,6/14,5 | 2,7/13,6 | 3,3/12,9 |

- 
- a) Meßgerät: Firma Byk/Gardner – Wave scan plus;
- 5 Der Glanz und der Verlauf waren sehr gut. Die Chemikalienbeständigkeit der erfindungsgemäßen Klarlackierungen war ebenfalls sehr gut.

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

### Patentansprüche

- 5
1. Strukturviskose Klarlack-Slurry, enthaltend feste und/oder hochviskose, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel und mindestens ein Netzmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus alkoxylierten  
10 Fettalkoholen mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und im statistischen Mittel mindestens 20 Oxaalkandiyl-Gruppen im Molekül.
  2. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Netzmittel im statistischen Mittel  
15 mindestens 25 Oxaalkandiyl-Gruppen im Molekül enthält.
  3. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Netzmittel im statistischen Mittel  
20 mindestens 45 Oxaalkandiyl-Gruppen im Molekül enthält.
  4. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxaalkandiyl-Gruppen aus der Gruppe, bestehend aus 1-Oxapropan-1,3-diyl, 1-Oxabutan-1,4-diyl,  
25 1-Oxabutan-1,3-diyl, 1-Oxapentan-1,5-diyl oder 1-Oxapentan-1,3-diyl, ausgewählt werden.
  5. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß daß die Oxaalkandiyl-Gruppen aus der

Gruppe, bestehend aus 1-Oxapropan-1,3-diyl und 1-Oxabutan-1,3-diyl, gewählt werden.

- 5 6. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxaalkandiyl-Gruppe 1-Oxapropan-1,3-diyl (Ethylenoxid-Gruppe) ist.
- 10 7. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Netzmittel in einer Menge von 0,01 bis 2,5, Gew.-%, jeweils bezogen auf die Klarlack-Slurry, enthält.
- 15 8. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein wasserlösliches Salz, daß rückstandsfrei oder nahezu rückstandsfrei zersetzbar ist, enthält.
- 20 9. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz unter den Bedingungen der Härtung der aus der Klarlack-Slurry hergestellten Pulverklarlackschichten zersetzbar ist.
- 25 10. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung zersetzbar ist.
11. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz thermisch zersetzbar ist.

12. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz aus der Gruppe der Ammoniumsalze ausgewählt wird.
- 5 13. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Ammoniumsalz aus der Gruppe bestehend aus Ammoniumcarbonat, Ammoniumrhodanid, Ammoniumsulfamat, Ammoniumsulfidmonohydrat, Ammoniumformiat, Ammoniumacetat, Ammoniumhydrogenoxalatmonohydrat, Diammoniumoxalatmonohydrat und Ammoniumcitrat, ausgewählt wird.
- 10 14. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Ammoniumsalz aus der Gruppe, bestehend aus Ammoniumcarbonat und Ammoniumacetat ausgewählt wird.
- 15 15. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel eine mittlere Teilchengröße von 0,8 bis 20 µm und eine maximale Teilchengröße von 30 µm haben.
- 20 16. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar ist.
- 25 17. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die dimensionsstabilen Partikel als Bindemittel Methacrylatcopolymerisate enthalten, die, bezogen auf
- 30

ein gegebenes Methacrylatcopolymerisat, mindestens 90 Gew.-% Methacrylatcomonomere, inklusive potentiell ionische Gruppen enthaltende (Meth)Acrylatcomonomere, einpolymerisiert enthalten.

- 5 18. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Methacrylatcopolymerisate, bezogen auf ein gegebenes Methacrylatcopolymerisat, mehr als 99 Gew.-% Methacrylatcomonomere, inklusive potentiell ionischen Gruppen enthaltende (Meth)Acrylatcomonomere, einpolymerisiert enthalten.

10

19. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß die potentiell ionische Gruppen enthaltenden Methacrylatcomonomere aus der Gruppe, bestehend aus Acrylsäure, beta-Carboxyethylacrylat und Methacrylsäure,  
15 ausgewählt werden.

20

20. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie von organischen Lösemitteln im wesentlichen oder völlig frei ist.

20

21. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch

25

- 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

30

- 3) teilweisen oder völligen Ersatz des entfernten Lösemittelvolumens durch Wasser

herstellbar ist.

5

22. Strukturviskose Klarlack-Slurry nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Netzmittel vor dem Verfahrensschritt 1) der organischen Lösung und/oder dem Wasser zugesetzt wird.
- 10 23. Verwendung der Klarlack-Slurry gemäß einem der Ansprüche 1 bis 22 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,
- 15 Container Coating, die Kleinteilelackierung, die Imprägnierung und/oder Beschichtung elektrotechnischer Bauteile und die Lackierung von weißer Ware.
24. Verwendung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die
- 20 Klarlack-Slurry zur Herstellung von Klarlackierungen im Rahmen von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen verwendet wird.
25. Verwendung der strukturviskosen Klarlack-Slurry gemäß einem der
- 25 Ansprüche 1 bis 22 als Klebstoff oder Dichtungsmasse zur Herstellung von Klebschichten und Dichtungen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/08170

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D5/02 C09D133/06

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 C09K

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)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                         | Relevant to claim No. |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A          | DE 198 41 842 A (BASF COATINGS)<br>30 March 2000 (2000-03-30)<br>cited in the application<br>claims        | 1,21,23               |
| A          | DE 199 08 018 A (BASF COATINGS)<br>31 August 2000 (2000-08-31)<br>cited in the application<br>claims 11-17 | 1,21,23,<br>24        |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.



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

22 October 2002

Date of mailing of the international search report

29/10/2002

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Girard, Y

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 02/08170

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE 19841842                               | A | 30-03-2000          | DE 19841842 A1             | 30-03-2000          |
|                                           |   |                     | BR 9913569 A               | 05-06-2001          |
|                                           |   |                     | WO 0015721 A1              | 23-03-2000          |
|                                           |   |                     | EP 1123355 A1              | 16-08-2001          |
|                                           |   |                     | JP 2002524648 T            | 06-08-2002          |
| <hr/>                                     |   |                     |                            |                     |
| DE 19908018                               | A | 31-08-2000          | DE 19908018 A1             | 31-08-2000          |
|                                           |   |                     | AU 2668900 A               | 14-09-2000          |
|                                           |   |                     | BR 0008522 A               | 12-03-2002          |
|                                           |   |                     | WO 0050519 A1              | 31-08-2000          |
|                                           |   |                     | EP 1165702 A1              | 02-01-2002          |
| <hr/>                                     |   |                     |                            |                     |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08170

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C09D5/02 C09D133/06

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D C09K

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)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile             | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| A          | DE 198 41 842 A (BASF COATINGS)<br>30. März 2000 (2000-03-30)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Ansprüche         | 1,21,23            |
| A          | DE 199 08 018 A (BASF COATINGS)<br>31. August 2000 (2000-08-31)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Ansprüche 11-17 | 1,21,23,<br>24     |



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

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Oktober 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/10/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
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

Bevollmächtigter Bediensteter

Girard, Y

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08170

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 19841842 A                                      | 30-03-2000                    | DE 19841842 A1                    | 30-03-2000                    |
|                                                    |                               | BR 9913569 A                      | 05-06-2001                    |
|                                                    |                               | WO 0015721 A1                     | 23-03-2000                    |
|                                                    |                               | EP 1123355 A1                     | 16-08-2001                    |
|                                                    |                               | JP 2002524648 T                   | 06-08-2002                    |
| DE 19908018 A                                      | 31-08-2000                    | DE 19908018 A1                    | 31-08-2000                    |
|                                                    |                               | AU 2668900 A                      | 14-09-2000                    |
|                                                    |                               | BR 0008522 A                      | 12-03-2002                    |
|                                                    |                               | WO 0050519 A1                     | 31-08-2000                    |
|                                                    |                               | EP 1165702 A1                     | 02-01-2002                    |