(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 26 029 T2** 2007.08.23

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 186 641 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 26 029.5**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 307 573.4**
(96) Europäischer Anmeldetag: **06.09.2001**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.03.2002**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **17.01.2007**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.08.2007**

(51) Int Cl.[8]: ***C09D 183/00*** (2006.01)
C09D 201/00 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)
C08L 83/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2000272994 08.09.2000 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:
Dow Corning Toray Co., Ltd., Tokyo, JP

(74) Vertreter:
Fleischer, Godemeyer, Kierdorf & Partner, Patentanwälte, 51429 Bergisch Gladbach

(72) Erfinder:
Morita, Yoshitsugu, Kaigan, Ichihara-shi, Chiba Prefecture, JP; Kobayashi, Kazuo, Kaigan, Ichihara-shi, Chiba Prefecture, JP; Tanaka, Ken, Kaigan, Ichihara-shi, Chiba Prefecture, JP

(54) Bezeichnung: **Zusammensetzung für wässrige Beschichtungen und Verfahren zu deren Herstellung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis. Insbesondere betrifft sie ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis, die einen Beschichtungsfilm mit ausgezeichneten glatten Lackeigenschaften bilden wird, wobei das Verfahren hoch effizient ist.

[0002] Einige Beschichtungszusammensetzungen auf Wasserbasis zur Bildung von Beschichtungsfilmen, die Siliconteilchen und eine glatte Oberfläche enthalten, sowie Verfahren zur Herstellung einiger Beschichtungszusammensetzungen auf Wasserbasis durch das Zugeben einer wässrigen Suspension von Siliconteilchen zu Beschichtungszusammensetzungen auf Wasserbasis werden in dem U.S. Patent 5,708,057 (13. Januar 1998) und in der Veröffentlichung der japanischen ungeprüften Patentanmeldung Nr. Hei 11 [1999]-140191 beschrieben. Jedoch waren die glatten Lackeigenschaften der Beschichtungsfilme aus solchen Beschichtungszusammensetzungen auf Wasserbasis nicht ausreichend.

[0003] Daher ist es die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis zur Verfügung zu stellen, die einen Beschichtungsfilm mit ausgezeichneten glatten Lackeigenschaften in einer hoch effizienten Weise bilden wird.

[0004] Diese und andere Merkmale der Erfindung werden sich aus der Berücksichtigung der detaillierten Beschreibung ergeben.

[0005] Die Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis, die durch die Erfindung hergestellt wird, enthält Siliconteilchen und besteht aus wenigstens zwei Arten von Siliconteilchen mit unterschiedlichen mittleren Teilchengrößen. Dieses Verfahren zur Herstellung der Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis umfasst das Zugeben einer wässrigen Suspension von Siliconteilchen zu einer Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis. Die wässrige Suspension enthält wenigstens zwei Arten von Siliconteilchen mit unterschiedlichen mittleren Teilchengrößen.

[0006] Somit stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung zur Verfügung, welches das Zugeben einer ersten wässrigen Suspension, die eine erste Gruppe von Siliconteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 0,1–4 μm, ausschließlich 4 μm, enthält und einer zweiten wässrigen Suspension, die eine zweite Gruppe von Siliconteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 4 bis 200 μm enthält, zu einem Beschichtungsmaterial auf Wasserbasis, das Siliconkautschukteilchen oder Siliconharzteilchen mit wenigstens zwei unterschiedlichen mittleren Teilchengrößen umfasst, wobei die wässrigen Suspensionen gleichzeitig oder nacheinander zugegeben werden.

[0007] In dem Verfahren zur Herstellung der Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis gibt es keine besonderen Beschränkungen in Bezug auf die Zusammensetzung, so lange sie Siliconteilchen enthält und durch das Emulgieren oder Lösen der Harzkomponenten eines Beschichtungsmaterials in Wasser hergestellt wird. Zudem sollte sie bei der Anwendung einen Beschichtungsfilm als ein Ergebnis des Härtens oder des Trocknens der Harzkomponenten in dem Beschichtungsmaterial bedingt durch Feuchtigkeitsentzug bilden. Sie kann eine bei Raumtemperatur härtbare Zusammensetzung, eine bei Raumtemperatur trocknende Zusammensetzung oder eine wärmehärtende Zusammensetzung sein. Die Beschichtungsmaterialien, auf die hierin Bezug genommen wird, sind solche, die zum Schutz der Oberfläche von Objekten oder zur Änderung von deren äußerem Erscheinungsbild und Form verwendet werden, und umfassen solche Materialien wie Farben, die Pigmente enthalten, sowie Materialien, die Beschichtungsmittel oder Lacke genannt werden, die keine Pigmente enthalten.

[0008] Einige repräsentative Beispiele von Beschichtungsmaterialzusammensetzungen auf Wasserbasis, die zur Verwendung gemäß der Erfindung geeignet sind, umfassen auf Polyurethanharz basierende Zusammensetzungen, auf Alkydharz basierende Zusammensetzungen, auf Aminoalkydharz basierende Zusammensetzungen, die ein Aminoharz und ein Alkydharz enthalten, auf Epoxyharz basierende Zusammensetzungen, auf Acrylharz basierende Zusammensetzungen, mit Silicon modifizierte auf Epoxyharz basierende Zusammensetzungen, mit Silicon modifizierte auf Polyesterharz basierende Zusammensetzungen und auf Siliconharz basierende Zusammensetzungen.

[0009] Um das äußere Erscheinungsbild des Beschichtungsfilms nicht zu ruinieren, sollte die mittlere Teilchengröße der Siliconteilchen in der Beschichtungsmaterialzusammensetzung auf Wasserbasis vorzugsweise 0,1–200 μm, insbesondere 0,1–100 μm sein. Die Form der Siliconteilchen kann kugelförmig, abgeflacht oder

amorph sein. Sie ist vorzugsweise kugelförmig oder abgeflacht und ist insbesondere kugelförmig, was ausgezeichnete glatte Lackeigenschaften für den Beschichtungsfilm sowie die Dispergierbarkeit in der Beschichtungsmaterialzusammensetzung auf Wasserbasis zur Verfügung stellt. Die Konsistenz der Siliconteilchen kann kautschukartig, gelartig oder harzartig sein, ist aber vorzugsweise gummiartig oder harzartig.

[0010] Die Beschichtungsmaterialzusammensetzung auf Wasserbasis enthält wenigstens zwei Arten von Siliconteilchen mit unterschiedlichen mittleren Teilchengrößen. Sie umfassen Siliconteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 0,1–4 μm, ausschließlich 4 μm, und Siliconteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 4–200 μm. Vorzugsweise umfassen die Siliconteilchen Siliconteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 0,1–3,5 μm sowie Siliconteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 4–200 mm; und insbesondere Siliconteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 0,1–3,5 μm sowie Siliconteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 4 μm bis 100 μm.

[0011] Die Konsistenz der Siliconteilchen mit der kleineren mittleren Teilchengröße kann gummiartig oder harzartig sein und die Konsistenz der Siliconteilchen mit der größeren mittleren Teilchengröße kann gummiartig sein. Jedoch ist es zur Vermittlung einer exzellenten Kratzwiderstandsbeständigkeit auf die Beschichtungsfilme für beide Konsistenzen bevorzugt, dass diese gummiartig sind. Der Anteil der Siliconteilchen mit kleinerer mittlerer Teilchengröße und der Siliconteilchen mit größerer mittlerer Teilchengröße in Bezug auf das Gewichtsverhältnis beträgt 0,1:1 bis 1:0,1, vorzugsweise 0,2:1 bis 1:0,2, insbesondere 0,5:1 bis 1:0,5.

[0012] Die Siliconteilchen können durch jegliches Verfahren hergestellt werden und unter einigen Beispielen der Verfahren, die verwendet werden können, sind (i) Siliconharz-, d. h. Silsesquioxan-, -teilchen, die durch das Behandeln hydrolysierbarer Silane wie Organotrihalosilan und Organotrialkoxysilan mit einer hydrolytischen Kondensationsreaktion unter Verwendung eines Katalysators hergestellt werden; (ii) Siliconkautschukteilchen, die durch das Behandeln einer Siliconzusammensetzung aus alkenylhaltigen Polyorganosiloxanen und Polyorganosiloxanen, die siliciumgebundene Wasserstoffatome enthalten, mit einer Emulgierungs- und Additionspolymerisation in einer wässrigen Lösung eines oberflächenaktiven Mittels hergestellt werden; und (iii) Siliconteilchen, die durch das Behandeln einer Siliconzusammensetzung aus silanolhaltigen Polyorganosiloxanen, Polyorganosiloxanen, die silicumgebundene Wasserstoffatome enthalten, oder Siliciumverbindungen, die siliciumgebundene hydrolisierbare Gruppen enthalten, und optional einer Organosiliciumverbindung, die organische funktionelle Gruppen und siliciumgebundene hydrolisierbare Gruppen enthält, mit einer Emulgierung und Kondensation in einer wässrigen Lösung eines oberflächenaktiven Mittels hergestellt werden. Verfahren (iii) ist besonders bevorzugt.

[0013] In dem Verfahren (iii) ist das silanolhaltige Polyorganosiloxan die Hauptkomponente der Siliconzusammensetzung und hat wenigstens zwei Silanolgruppen pro Molekül. Die Molekülstruktur des Polyorganosiloxans kann linear, verzweigt oder netzartig sein, aber die Struktur ist vorzugsweise linear oder teilweise verzweigt. Die Silanolgruppen sind vorzugsweise an die terminalen Enden der Molekülkette gebunden. Unter den organischen Gruppen, die an Siliciumatome in dem Polyorganosiloxan gebunden sind, sind substituierte oder nicht substituierte einbindige Kohlenwasserstoffgruppen, einschließlich Alkylgruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl; Alkenylgruppen wie Vinyl und Allyl; Arylgruppen wie Phenyl; Aralkylgruppen wie Benzyl und Phenethyl; Cycloalkylgruppen wie Cyclopentyl und Cyclohexyl; und halogenierte Alkylgruppen wie 3-Chlorpropyl und 3,3,3-Trifluorpropyl.

[0014] Das Polyorganosiloxan, das siliciumgebundene Wasserstoffatome oder die Siliciumverbindung mit siliciumgebundenen hydrolisierbaren Gruppen enthält, ist die Komponente der Zusammensetzung, die zur Vernetzung mit dem silanolhaltigen Polyorganosiloxan verwendet wird. Es sollte wenigstens drei siliciumgebundene Wasserstoffatome pro Molekül enthalten. Die organischen Gruppen, die an Siliciumatome in diesem Polyorganosiloxan gebunden sind, können die gleichen wie die organischen Gruppen in dem oben erwähnten silanolhaltigen Polyorganosiloxan sein. Dessen Molekülstruktur kann linear, teilweise verzweigt linear, verzweigt, netzartig oder zyklisch sein.

[0015] Dieses Polyorganosiloxan wird beispielhaft dargestellt durch Polymethylwasserstoffsiloxane, bei denen beide Enden der Molekülkette mit Trimethylsiloxygruppen endblockiert sind; Copolymere aus Methylwasserstoffsiloxan und Dimethylsiloxan, bei denen beide Enden der Molekülkette mit Trimethylsiloxygruppen endblockiert sind; Copolymere aus Methylwasserstoffsiloxan und Dimethylsiloxan, bei denen beide Enden der Molekülkette mit Dimethylwasserstoffsiloxygruppen endblockiert sind; zyklische Metallwasserstoffsiloxane und Polyorganosiloxane, die man durch das Substituieren von Ethyl- oder anderen Alkylgruppen oder Phenyl- oder anderen Arylgruppen gegen alle oder einige Methylgruppen in solchen Organopolysiloxanen erhält. Der Anteil dieses Polyorganosiloxans in der Siliconzusammensetzung sollte zum Vernetzen mit dem silanolhaltigen Po-

lyorganosiloxan ausreichend sein und liegt vorzugsweise in der Menge von 0,1–50 Gewichtsanteilen pro 100 Gewichtsanteile des silanolhaltigen Polyorganosiloxans vor.

[0016] Die Siliconverbindung, die siliciumgebundene hydrolisierbare Gruppen enthält, sollte wenigstens zwei siliciumgebundene hydrolisierbare Gruppen pro Molekül enthalten, die durch Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy und Methoxyethoxy; Oximgruppen wie Methylethylketoxim, Acetoxygruppen und Aminoxygruppen dargestellt werden. Sie wird beispielhaft durch Methyltrimethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Methyltri(methoxyethoxy)silan, Tetramethoxysilan und Tetraethoxysilan dargestellt. Die Siliconverbindung, die siliciumgebundene hydrolisierbare Gruppen enthält, kann auch die Produkte aus der teilweisen hydrolytischen Kondensation dieser umfassen, wie Methyltri(methylethylketoxim)silan, Ethyltri(methylethylketoxim)silan, Tetra(methylethylketoxim)silan, Methyltriacetoxysilan, Ethyltriacetoxysilan, Tetraacetoxysilan, Methyltri(trimethylaminoxy)silan, Ethyltri(trimethylaminoxy)silan und Tetra(polymethylaminoxy)silan. Jedoch sind Alkoxysilane und Produkte aus der teilweisen hydrolytischen Kondensation dieser, insbesondere Alkylpolysilicate und Produkte aus der teilweisen hydrolytischen Kondensation von Tetralakoxysilan am meisten bevorzugt. Die Menge der Siliconverbindung in der Siliconzusammensetzung sollte für das Vernetzen mit dem silanolhaltigen Polyorganosiloxan ausreichend sein und diese ist vorzugsweise in der Menge von 0,1–50 Gewichtsanteilen pro 100 Gewichtsanteile des silanolhaltigen Polyorganosiloxans vorhanden.

[0017] Optional kann die Siliconzusammensetzung eine Organosiliciumverbindung enthalten, die organische funktionelle Gruppen und siliciumgebundene hydrolisierbare Gruppen enthält. Die organischen funktionellen Gruppen werden beispielhaft durch Alkylgruppen, (Meth)acrylgruppen, Epoxygruppen, Mercaptogruppen, Aminogruppen und Alkenylgruppen, die nicht weniger als fünf Kohlenstoffatome enthalten, dargestellt. Die siliciumgebundenen hydrolisierbaren Gruppen in der optionalen Organosiliciumverbindung können die gleichen wie die im vorangegangenen Abschnitt erwähnten entsprechenden Gruppen sein.

[0018] Einige Beispiele der optionalen Organosiliconverbindung umfassen (i) alkylhaltige Alkoxysilane wie Pentyltrimethoxysilan, Hexyltrimethoxysilan, Octyltrimethoxysilan und Produkte aus der teilweisen hydrolytischen Kondensation davon; (ii) meth(acrylhaltige Alkoxysilane wie 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyldimethylmethoxysilan und Produkte aus der teilweisen hydrolytischen Kondensation davon; (iii) epoxyhaltige Alkoxysilane wie 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidoxypropylmethyldimethoxysilan, 2-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilan, 2-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethylmethyldimethoxysilan, 4-Oxiranylbutylmethyldimethoxysilan, 8-Oxiranyloctyltrimethoxysilan, 8-Oxiranyloctyltriethoxysilan, 8-Oxiranyloctylmethyldimethoxysilan und Produkte aus der teilweisen hydrolytischen Kondensation davon; (iv) mercaptohaltige Alkoxysilane wie 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropylmethyldimethoxysilan und Produkte aus der teilweisen hydrolytischen Kondensation davon; (v) aminohaltige Alkoxysilane wie 3-Aminopropyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan, 3-Anilinopropyltrimethoxysilan und Produkte aus der teilweisen hydrolytischen Kondensation davon; und (vi) alkenylhaltige Alkoxysilane wie Vinyltrimethoxysilan, Allyltrimethoxysilan, Hexenyltrimethoxysilan und Produkte aus der teilweisen hydrolytischen Kondensation davon. Die Menge der optionalen Organosiliconverbindung, die in der Siliconzusammensetzung verwendet wird, wenn diese enthalten ist, beträgt 0,1–10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,5–5 Gewichtsprozent der Siliconzusammensetzung.

[0019] Die Siliconzusammensetzung kann andere optionale Inhaltsstoffe wie ein verstärkendes Füllmaterial wie gefälltes Siliciumdioxid, pyrogenes Siliciumdioxid, kalziniertes Siliciumdioxid und pyrogenes Titanoxid, ein nicht verstärkendes Füllmaterial wie zerstoßener Quarz, Kieselgur, Asbest, Aluminiumkieselsäure, Eisenoxid, Zinkoxid und Calciumcarbonat; Füllmaterialien, die durch die Behandlung von verstärkenden und nicht verstärkenden Füllmaterialien mit Organochlorsilanen, Organoalkoxysilanen, Organosilazanen und Organosiloxanoligomeren erhalten werden; Pigmente; epoxy- und aminohaltige organische Verbindungen; hitzebeständige Mittel; flammenhemmende Mittel, Weichmacher und nicht vernetzbare Organopolysiloxane.

[0020] Eine Kolloidmühle, ein Homomixer, ein Homogenisator oder ein anderes übliches Emulgierungszubehör wird verwendet, um die Siliconzusammensetzung in einer wässrigen Lösung eines oberflächenaktiven Mittels zu emulgieren. Ein Kondensationsreaktionskatalysator kann vorher in die Siliconzusammensetzung eingebracht werden oder er kann zu einer wässrigen Emulsion der Siliconzusammensetzung nach der Herstellung der Emulsion hinzu gegeben werden. Das zuletzt genannte Verfahren ist bevorzugt, weil es die Verringerung der mittleren Teilchengröße der Siliconteilchen ermöglicht und es möglich macht, die Variation in der Teilchengröße zu verringern.

[0021] Ein Organozinnkatalysator ist der bevorzugte Kondensationsreaktionskatalysator, einschließlich Orga-

nozinn(II)-oxide mit nicht mehr als 10 Kohlenstoffatomen und gesättigte Fettsäuresalze von Zinn(II) mit nicht mehr als 10 Kohlenstoffatomen.

[0022] Einige repräsentative Beispiele sind Zinn(II)acetat, Zinn-bis(2-ethylhexanoat), Zinn-bis(neodecanoat), Zinn(II)-2,4-pentadionat und Zinn(II)-octylat. Die Menge des vorhandenen Kondensationsreaktionskatalysators sollte 0,01–20, vorzugsweise 0,1–10 Gewichtsanteile pro 100 Gewichtsanteile der Siliconzusammensetzung betragen.

[0023] Das oberflächenaktive Mittel ist vorzugsweise ein anionisches oberflächenaktives Mittel, weil die resultierenden Siliconkautschukteilchen den Beschichtungsfilm nicht nachteilig beeinflussen. Anionische oberflächenaktive Mittel können beispielhaft durch Alkylbenzolsulfonsäuresalze wie Hexylbenzolsulfonsäuresalze, Octylbenzolsulfonsäuresalze, Decylbenzolsulfonsäuresalze, Dodecylbenzolsulfonsäuresalze, Cetylbenzolsulfonsäuresalze und Myristylbenzolsulfonsäuresalze; Sulfonsäuresalze wie Alkylnaphthalinsulfonsäuresalze, Sulfobernsteinsäuresalze, n-Olefinsulfonsäuresalze und N-Acylsulfonsäuresalze; Carbonsäuresalze wie Seife, N-Acylaminosäuresalze, Poly(oxyethylen)- oder Poly(oxyethylen)alkylethercarbonsäuresalze und acylierte Peptide; Schwefelsäureestersalze wie sulfatiertes Öl, Alkylsulfat, Alkylethersulfat, Poly(oxyethylen)- oder Poly(oxyethylen)alkylallylethersulfat und Alkylamidsulfat; Alkylphosphate, Poly(oxyethylen)- oder Poly(oxyethylen)alkylallyletherphosphate; und Mischungen jeglicher zwei oder mehrerer solcher Verbindungen dargestellt werden. Die Menge des anionischen oberflächenaktiven Mittels sollte 0,05–20, vorzugsweise 0,1–10 Gewichtsprozent der Emulsion betragen.

[0024] Siliconkautschukteilchen werden durch das Vernetzen der Siliconzusammensetzung, die in der wässrigen Emulsion der Siliconzusammensetzung emulgiert ist, hergestellt. Es ist bevorzugt, die Temperatur der Emulsion bei 5–70 °C zu halten. Wenn die Temperatur der Emulsion zu niedrig ist, dann schreitet die Vernetzungsreaktion langsam voran, wohingegen, wenn die Temperatur höher ist, die Stabilität der Emulsion verringert ist.

[0025] Der Gehalt der Siliconteilchen in der Beschichtungsmaterialzusammensetzung auf Wasserbasis sollte 0,01–50, vorzugsweise 0,1–50 und am meisten bevorzugt 0,1–20 Gewichtsanteile pro 100 Gewichtsanteile des Feststoffes in der Beschichtungsmaterialzusammensetzung auf Wasserbasis sein. Zusätzlich kann sie andere bekannte eine glatte Oberfläche vermittelnde Mittel, anorganische Füllstoffe, die Thixotropie steuernde Mittel, Verdickungsmittel und Pigmente enthalten. Die Beschichtungsmaterialzusammensetzung auf Wasserbasis der Erfindung kann durch Sprühbeschichten, elektrostatisches Beschichten, Tauchbeschichten, Vorhangfließbeschichten, Rollbeschichten und Gießbeschichten aufgetragen werden. Sie bildet Beschichtungsfilme mit ausgezeichneten glatten Lackeigenschaften.

[0026] Gemäß den Verfahren, die zur Herstellung der Beschichtungsmaterialzusammensetzungen auf Wasserbasis der Erfindung verwendet werden, wird eine wässrige Suspension aus Siliconteilchen zu der Beschichtungsmaterialzusammensetzung auf Wasserbasis als eine wässrige Suspension hinzu gegeben, die wenigstens zwei Arten von Siliconteilchen mit unterschiedlicher mittlerer Teilchengröße enthält.

[0027] Es gibt eine Anzahl von Wegen zur Herstellung von Beschichtungsmaterialzusammensetzungen auf Wasserbasis, wie sie oben beschrieben werden, mit wenigstens zwei Arten von Siliconteilchen mit unterschiedlicher mittlerer Teilchengröße. Zum Beispiel kann eine wässrige Suspension aus wenigstens zwei Siliconteilchen mit unterschiedlicher mittlerer Teilchengröße mit der Beschichtungsmaterialzusammensetzung auf Wasserbasis vermischt werden. Dies kann unter Verwendung einer einzigen wässrigen Suspension von Siliconteilchen, die durch das Mischen einer wässrigen Suspension von Siliconteilchen mit einer mittleren Teilchengröße und einer anderen wässrigen Suspension von Siliconteilchen mit einer unterschiedlichen mittleren Teilchengröße mit der Beschichtungsmaterialzusammensetzung auf Wasserbasis erhalten wird, durchgeführt werden. Alternativ dazu können zwei getrennte wässrige Suspensionen der Siliconteilchen zu der Beschichtungsmaterialzusammensetzung auf Wasserbasis eine nach der anderen hinzu gegeben werden. Wenn eine wässrige Suspension von Siliconteilchen mit einer anderen wässrigen Suspension von Siliconteilchen mit einer unterschiedlichen mittleren Teilchengröße vermischt wird, ist es bevorzugt, eine Kolloidmühle, einen Homomixer oder eine Homogenisatorvorrichtung zu verwenden.

ANWENDUNGSBEISPIELE

[0028] Die Beschichtungsmaterialzusammensetzung auf Wasserbasis und das Verfahren zur Herstellung dieser werden in den folgenden Anwendungsbeispielen in mehr Detail erklärt. In diesen Beispielen wurde die Verteilung der Teilchengrößen der Siliconteilchen durch das Durchführen von Messungen mit einer wässrigen

Suspension der Siliconteilchen unter Verwendung einer Analysenvorrichtung zur Bestimmung der Verteilung der Teilchengröße durch Laserstreuung, Modell LA-500 von Horiba, Ltd. erhalten. Die mittlere Teilchengröße der Siliconteilchen wird durch den erhaltenen mittleren Durchmesser dargestellt, welches der Durchmesser ist, der 50 Prozent der kumulierten Verteilung entspricht.

Referenzbeispiele 1–3

[0029] Eine Siliconkautschukzusammensetzung wurde durch das einheitliche Vermischen von 84,7 Gewichtsanteilen eines Dimethylpolysiloxans der Formel $HO[(CH_3)_2SiO]_{11}H$, 10,5 Gewichtsanteilen Ethylpolysilicat und 4,5 Gewichtsanteilen 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan hergestellt. Nach dem Emulgieren der Siliconkautschukzusammensetzung in einer wässrigen Lösung aus einem Gewichtsanteil Natriumpoly(oxyethylen)laurylsulfat und 30 Gewichtsanteilen demineralisiertem Wasser wurde eine weitere Emulgierung unter Verwendung einer Kolloidmühle durchgeführt. Eine wässrige Emulsion der Siliconkautschukzusammensetzung wurde durch das Verdünnen der Emulsion mit 58 Gewichtsanteilen demineralisiertem Wasser hergestellt. In der gleichen Weise wurden zwei andere wässrige Emulsionen der Siliconkautschukzusammensetzung mit unterschiedlicher mittlerer Teilchengröße durch die Änderung der Umdrehungsgeschwindigkeit der Kolloidmühle hergestellt.

[0030] Eine wässrige Emulsion aus Zinnoctylat mit einer mittleren Teilchengröße von 1,2 μm wurde durch das Emulgieren eines Gewichtsanteils Zinn(II)-octylat unter Verwendung von 0,25 Gewichtsanteilen Natriumpoly(oxyethylen)laurylsulfat und 9,75 Gewichtsanteilen demineralisiertem Wasser hergestellt. Diese wurde zu jeder der drei wässrigen Emulsionen der Siliconkautschukzusammensetzung hinzu gegeben und damit einheitlich vermischt. Alle Emulsionen wurden für einen Tag zur Härtung der emulgierten Siliconkautschukzusammensetzung stehen gelassen, wodurch einheitliche gelfreie wässrige Suspensionen der Siliconteilchen (A)–(C) hergestellt wurden. Die mittlere Teilchengröße der Siliconteilchen in der wässrigen Suspension der Siliconteilchen (A) betrug 2,2 μm und die Größenverteilung der Teilchen betrug 0,1–100 μm. Die mittlere Teilchengröße der Siliconteilchen in der wässrigen Suspension der Siliconteilchen (B) betrug 3,1 μm und die Größenverteilung der Teilchen betrug 0,1–100 μm. Die mittlere Teilchengröße der Siliconteilchen in der wässrigen Suspension der Siliconteilchen (C) betrug 3,5 μm und die Größenverteilung der Teilchen betrug 0,1–100 μm.

Referenzbeispiele 4–6

[0031] Es wurden die Referenzbeispiele 1–3 wiederholt, außer dass 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan anstelle von 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan verwendet wurde. Es wurden einheitliche gelfreie wässrige Suspensionen der Siliconteilchen (D)–(F) hergestellt. Die mittlere Teilchengröße der Siliconteilchen in der wässrigen Suspension der Siliconteilchen (D) betrug 2,1 μm und die Verteilung der Teilchengrößen war 0,1–100 μm. Die mittlere Teilchengröße der Siliconteilchen in der wässrigen Suspension der Siliconteilchen (E) betrug 2,9 μm und die Verteilung der Teilchengrößen war 0,1–100 μm. Die mittlere Teilchengröße der Siliconteilchen in der wässrigen Lösung der Siliconteilchen (F) betrug 5,5 μm und die Verteilung der Teilchengrößen war 0,1–100 μm.

Referenzbeispiel 7

[0032] 2,8 Gewichtsanteile einer 1/10 N wässrigen Lösung Natriumhydroxid und 600 Gewichtsanteile demineralisiertes Wasser wurden in ein 1 l-Gefäß platziert und auf 50 °C unter Rühren erwärmt. 200 Gewichtsanteile Methyltrimethoxysilan wurden zu der Lösung hinzu gegeben, sie wurde 10 Minuten gerührt und die Mischung wurde für 5 Stunden stehen gelassen. Die wässrige Lösung wurde mit Essigsäure neutralisiert und dann filtriert, mit Wasser gewaschen und mit Methanol gewaschen. Das Produkt wurde luftgetrocknet und ergab Siliconharzteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 1,5 μm. Eine wässrige Suspension der Siliconteilchen (G) wurde durch das einheitliche Vermischen von 64 Gewichtsanteilen der Siliconharzteilchen, 5 Gewichtsanteilen Natriumpoly(oxyethylen)laurylsulfat und 30 Gewichtsanteilen demineralisiertes Wasser hergestellt.

Anwendungsbeispiele 1–3 und Vergleichsbeispiele 1–2

[0033] Eine Beschichtungsmaterialzusammensetzung auf Wasserbasis wurde durch die Zugabe von (i) einer wässrigen Suspension aus Siliconteilchen, die durch das Vermischen einer wässrigen Suspension aus Siliconkautschukteilchen (A) mit einer wässrigen Suspension aus Siliconkautschukteilchen (C) in einem Verhältnis von 1:1 basierend auf dem Gewichtsverhältnis der Siliconkautschukteilchen erhalten wurde, zu (ii) einer kommerziell verfügbaren auf Urethanharz basierenden Beschichtungsmaterialzusammensetzung auf Wasserbasis

von der Kansai Paint Co., Ltd. hergestellt. Die Zusammensetzung (ii) wurde in einer Menge verwendet, die ausreicht, um den Anteil der Siliconteilchen auf 5 Gewichtsanteile pro 100 Gewichtsanteile des Feststoffes in der Beschichtungsmaterialzusammensetzung auf Wasserbasis zu bringen. Diese wurde dann einer 50-fachen Vibrationsbewegung ausgesetzt. Diese Zusammensetzung wird hiernach Anwendungsbeispiel 1 genannt.

[0034] Anwendungsbeispiel 1 wurde wiederholt, außer dass die wässrigen Suspensionen der Siliconkautschukteilchen (B) und (C) vermischt wurden. Diese Zusammensetzung wird hiernach Anwendungsbeispiel 2 genannt.

[0035] Anwendungsbeispiel 1 wurde wiederholt, außer dass die wässrigen Suspensionen der Siliconkautschukteilchen (D) und (F) vermischt wurden. Diese Zusammensetzung wird hiernach Anwendungsbeispiel 3 genannt.

[0036] Anwendungsbeispiel 1 wurde wiederholt, außer dass nur die wässrige Suspension der Siliconkautschukteilchen (A) vermischt wurde. Diese Zusammensetzung wird hiernach Vergleichsbeispiel 1 genannt.

[0037] Anwendungsbeispiel 1 wurde wiederholt, außer dass nur die wässrige Suspension der Siliconkautschukteilchen (C) vermischt wurde. Diese Zusammensetzung wird hiernach Vergleichsbeispiel 2 genannt.

[0038] Ein Beschichtungsfilm mit einer Dicke von 20 µm wurde durch das Auftragen von jeder der Beschichtungsmaterialzusammensetzungen auf Wasserbasis auf einen Polyethylenterephthalatfilm und das Trocknen der Zusammensetzungen für 10 Minuten bei 100 °C hergestellt. Der Glanz, die glatten Lackeigenschaften, die Lichtdurchlässigkeit und die Kratzwiderstandsfähigkeit der Beschichtungsfilme wurde so ausgewertet, wie es unten erklärt wird, und die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.

Glanz des Beschichtungsfilms

[0039] Die Reflektion des Beschichtungsfilms bei einem Einfallwinkel des Lichts von 20°, 60° und 85° wurde unter Verwendung einer Mikro-TRI-Glanzmessvorrichtung von BYK-Gardner gemessen und verwendet, um den Glanz darzustellen. Kleinere numerische Werte zeigen bessere glatte Lackoberflächen an.

Glatte Lackeigenschaften

[0040] Der Beschichtungsfilm wurde durch das Begutachten von diesem in einem Winkel von ungefähr 45° bei Licht, das direkt von oben auf den Beschichtungsfilm projiziert wird, ausgewertet. Die Bewertungen, bei denen der Film exzellente glatte Lackeigenschaften aufwies, schienen nicht weislich zu sein und wurden mit O gekennzeichnet; Bewertungen, bei denen die Oberfläche weislich schien, wurden mit Δ gekennzeichnet und Bewertungen, bei denen die glatten Lackeigenschaften der Oberfläche schlecht waren, wurden mit X gekennzeichnet.

Lichtdurchlässigkeit

[0041] Der Beschichtungsfilm wurde gegen das Licht einer Fluoreszenzlampe gehalten. Wenn der gesamte Beschichtungsfilm eine einheitliche Helligkeit aufwies und die Fluoreszenzlampe nicht zu sehen war, dann wurde die Bewertung O zugeordnet; wenn ein verschwommenes Bild der Fluoreszenzlampe zu sehen war, dann wurde die Bewertung Δ zugeordnet; und wenn ein trübes Bild der Fluoreszenzlampe zu sehen war, dann wurde die Bewertung X zugeordnet.

Kratzbeständigkeit des Beschichtungsfilms

[0042] Das Vorhandensein von Kratzern auf der Oberfläche des Beschichtungsfilms nach dem fünfmaligen Reiben der Oberfläche des Beschichtungsfilms mit einem Stück Polypropylenharz wurde durch Sichtung festgestellt. Wenn es keine Kratzer auf dem Beschichtungsfilm gab, wurde dieser mit O bewertet; wenn es kleine Kratzer auf dem Beschichtungsfilm gab, wurde er mit Δ bewertet; und wenn es große Kratzer auf dem Beschichtungsfilm gab, wurde er mit X bewertet.

Tabelle 1

	Anwendungs-beispiel 1	Anwendungs-beispiel 2	Anwendungs-beispiel 3	Vergleichs-beispiel 1	Vergleichs-beispiel 2
Glanz					
bei 20°	5,2	4,3	3,3	15,2	13,2
bei 60 °	3,4	6,2	4,2	13,4	11,0
bei 85 °	6,3	4,2	6,2	13,7	15,4
Glatte Lack-eigenschaften	O	O	O	X	X
Lichtdurchläs-sigkeit	O	O	O	X	Δ
Kratzbeständigkeit	O	O	O	O	O

Anwendungsbeispiele 4–6 und Vergleichsbeispiel 3

[0043] Das Anwendungsbeispiel 1 wurde wiederholt, außer dass eine käuflich verfügbare auf Acrylharz basierende Beschichtungsmaterialzusammensetzung auf Wasserbasis anstatt der auf Urethanharz basierenden Beschichtungsmaterialzusammensetzung auf Wasserbasis, die in Anwendungsbeispiel 1 verwendet wurde, verwendet wurde. Diese Zusammensetzung wird hiernach Anwendungsbeispiel 4 genannt.

[0044] Anwendungsbeispiel 4 wurde wiederholt, außer dass die wässrigen Suspensionen der Siliconkautschukteilchen (E) und (F) vermischt wurden. Diese Zusammensetzung wird hiernach Anwendungsbeispiel 5 genannt.

[0045] Anwendungsbeispiel 4 wurde wiederholt, außer dass die wässrigen Suspensionen der Siliconkautschukteilchen (F) und (G) vermischt wurden. Diese Zusammensetzung wird hiernach Anwendungsbeispiel 6 genannt.

[0046] Anwendungsbeispiel 4 wurde wiederholt, außer dass nur die wässrige Suspension der Siliconkautschukteilchen (B) vermischt wurde. Diese Zusammensetzung wird hiernach Vergleichsbeispiel 3 genannt.

[0047] Es wurde die gleiche Prozedur, die oben zur Auswertung des Glanzes, der glatten Lackeigenschaften, der Lichtdurchlässigkeit und der Kratzbeständigkeit der Beschichtungsfilme verwendet wurde, verwendet und die Ergebnisse werden in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

	Anwendungs-beispiel 4	Anwendungs-beispiel 5	Anwendungs-beispiel 6	Vergleichs-beispiel 3
Glanz				
bei 20°	6,5	6,1	4,5	7,9
bei 60 °	4,1	5,5	4,8	10,2
bei 85 °	5,2	5,4	6,1	8,6
Glatte Lack-eigenschaften	O	O	O	O
Kratzbeständigkeit	O	O	Δ	O

[0048] Wie man aus den Tabellen 1 und 2 erkennt, bilden die Beschichtungsmaterialzusammensetzungen auf Wasserbasis gemäß dieser Erfindung Beschichtungsfilme mit ausgezeichneten glatten Lackeigenschaften.

Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung, welches das Zugeben einer ersten wässrigen Suspension, die eine erste Gruppe von Siliconteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 0,1–4 μm, ausschließlich 4 μm, enthält, und einer zweiten wässrigen Suspension, die eine zweite Gruppe von Siliconteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 4–200 μm enthält, zu einem Beschichtungsmaterial auf Wasserbasis, das Siliconkautschukteilchen oder Siliconharzteilchen mit wenigstens zwei unterschiedlichen mittleren Teilchengrößen umfasst, wobei die wässrigen Suspensionen gleichzeitig oder nacheinander zugegeben werden.

2. Ein Verfahren nach Anspruch 1, wobei die erste Gruppe von Siliconteilchen eine mittlere Teilchengröße von 0,1–3,5 μm hat.

3. Ein Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die zweite Gruppe von Siliconteilchen eine mittlere Teilchengröße von 4–100 μm umfasst.

4. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1–3, wobei die erste Gruppe von Siliconteilchen Siliconkautschukteilchen oder Siliconharzteilchen sind und die zweite Gruppe von Siliconteilchen Siliconkautschukteilchen sind.

5. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1–4, wobei die erste und die zweite Gruppe von Siliconteilchen in der Beschichtungszusammensetzung in einem Verhältnis von 0,1:1 bis 1:0,1, bezogen auf Gewicht, vorliegen.

6. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1–5, welches einen ersten Schritt des Herstellens einer wässrigen Suspension durch Mischen der ersten Gruppe von Siliconteilchen und einer zweiten Gruppe von Siliconteilchen in Wasser und einen zweiten Schritt des Zugebens der sich daraus ergebenden wässrigen Suspension zu dem Beschichtungsmaterial auf Wasserbasis umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen