

(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  
7. April 2011 (07.04.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2011/038991 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C01B 33/20* (2006.01)    *C08F 2/48* (2006.01)  
*C08K 9/08* (2006.01)    *C09D 133/04* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/062171

(22) Internationales Anmeldedatum:  
20. August 2010 (20.08.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2009 045 104.8  
29. September 2009 (29.09.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Relinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BENNER, Klaus** [DE/DE]; Wolfsgasse 40, 53332 Bornheim (DE). **CHRISTIAN, Hans Dieter** [DE/DE]; Buchenweg 1, 63755 Alzenau (DE). **LINDNER, Gottlieb** [DE/DE]; Donatusstraße 50, 53175 Bonn (DE). **MEIER, Karl** [DE/DE]; Roisdorfer Weg 5, 53347 Alfter (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2011/038991 A1

(54) Title: NOVEL MATTING AGENT FOR UV VARNISHES

(54) Bezeichnung : NEUARTIGE MATTIERUNGSMITTEL FÜR UV-LACKE

(57) Abstract: The invention relates to matted UV varnishes comprising silicon dioxide, the surface thereof having been modified by means of treatment with a multiple bond organopolysiloxane so as to be particularly well-suited for use as a matting material for UV varnishes, and to a method for producing same.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft mattierte UV-Lacke umfassend Siliciumdioxide, deren Oberfläche durch Behandlung mit einem mehrfachbindungenenthaltenden Organopolysiloxan dahingehend modifiziert wurde, dass sie besonders gut für den Einsatz als Mattierungsmittel von UV-Lacken geeignet sind, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

**Neuartige Mattierungsmittel für UV-Lacke**

Die Erfindung betrifft mattierte UV-Lacke umfassend Siliciumdioxide deren Oberfläche durch Behandlung mit einem  
5 mehrfachbindungenenthaltenden Organopolysiloxan dahingehend modifiziert wurde, dass sie besonders gut für den Einsatz als Mattierungsmittel von UV-Lacken geeignet sind, sowie ein Verfahren zur Herstellung der Lacke bzw. der oberflächenmodifizierten Siliciumdioxide.

10

Die Mattierung von UV-Lacken stellt seit jeher ein großes Problem dar. Im Gegensatz zu anderen Lacksystemen kommt es bei UV-Lacken während der Aushärtung nicht zu Schrumpfungen. Dadurch kann sich keine raue Oberfläche  
15 ausbilden und die als Mattierungsmittel zugegebenen Partikel können ihre mattierende Wirkung nicht entfalten.

In einer umfangreichen Studie (siehe RadTech Europe 2005 Conference and Exhibition) hat H. D. Christian verschiedene  
20 pyrogene und gefällte Kieselsäuren als Mattierungsmittel in UV-Lacken getestet. Es wurden sowohl unbehandelte Kieselsäuren als auch mit PE-Wax gecoatete Kieselsäuren als auch mit Polysiloxanen gecoatete Kieselsäuren getestet. Christian kommt zu dem Ergebnis, dass die Mattierung von  
25 UV-Lacken nach wie vor ein komplexes Problem darstellt und dass in der Studie nicht gezeigt werden konnte, welches Mattierungsmittel das Mattierungsmittel der Wahl für UV-Lacke darstellt.

30 Es besteht somit nach wie vor ein hoher Bedarf an speziell für die Mattierung von UV-Lacken entwickelten Mattierungsmitteln auf Basis von Siliciumdioxid.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher,

oberflächenmodifizierte Siliciumdioxide zur Verfügung zu stellen, welche beim Einsatz als Mattierungsmittel in UV-Lacken, speziell UV härtenden Klarlacken, bessere anwendungstechnische Eigenschaften zeigen als die bislang  
5 bekannten siliciumdioxidbasierten Mattierungsmittel. Ein Verfahren zur Herstellung der oberflächenmodifizierten Kieselsäuren soll genauso bereitgestellt werden wie ein Verfahren zur Herstellung der Lacke.

10 Weitere nicht explizit genannte Aufgaben ergeben sich aus dem Gesamtzusammenhang der nachfolgenden Beschreibung, Beispiele und Ansprüche.

Überraschend hat sich gezeigt, dass die  
15 Oberflächenmodifizierung von Siliciumdioxiden mit mehrfachbindungenenthaltenden Organopolysiloxanen zu Produkten führt, welche hervorragend als Mattierungsmittel von UV-Lacken, insbesondere UV härtenden Klarlacken geeignet sind.

20 Neben UV-Lacken, welche besonders schwierig zu mattieren sind können auch alle anderen Lacksysteme mit den erfindungsgemäßen Produkten hervorragend mattiert werden.

25 Die erfindungsgemäßen UV härtenden Klarlacke weisen auf Grund der neuen erfindungsgemäßen Mattierungsmittel weiterhin den Vorteil auf, dass sie insbesondere in flüssigem Zustand eine verbesserte Transparenz im Vergleich zu UV-Lacken mattiert mit einem PE-Wachs  
30 gecoateten Siliciumdioxid aufweisen. Dabei sind die Sedimentationseigenschaften der polysiloxanmodifizierten Siliciumdioxide mindestens gleich gut wie die der polyethylenwachs (PE-Wachs) modifizierten Siliciumdioxide. Somit weisen die erfindungsgemäß verwendeten, mit  
35 mehrfachbindungen enthaltenden Polysiloxanen beschichteten,

Kieselsäuren Vorteile gegenüber mit PE-Wachsen belegten Mattierungsmitteln, welche häufig eine Trübung des Klarlacks verursachen, auf.

5 Es wurde herausgefunden, dass Siliciumdioxide durch Beschichtung mit den mehrfachbindungenenthaltenden Organopolysiloxanen derart modifiziert werden können, dass UV-Lacke, mit einem Brechungsindex im Bereich von 1.4000 bis 1.5000, in die die erfindungsgemäßen Siliciumdioxide  
10 eingearbeitet wurden, eine hervorragende Transparenz aufweisen. Im Vergleich zu UV-Lacken, die herkömmliche, mit PE-Wachs belegte Kieselsäuren als Mattierungsmittel enthalten, und einen Brechungsindex im Bereich von 1.4000 bis 1.5000 aufweisen, zeigen identische Lacke, die die  
15 erfindungsgemäßen Kieselsäuren als Mattierungsmittel enthalten, eine stark verbesserte Transparenz, auch in flüssiger Form, wobei die Sedimentationseigenschaften hervorragend sind. Mit herkömmlichen Mattierungsmitteln mattierte Klarlacke sind in flüssiger Form im allgemeinen  
20 trübe, wogegen die mit den erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren mattierten Klarlacke, auch in flüssiger Form weitgehend klar und transparent sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher UV-Lacke,  
25 bevorzugt UV härtende Klarlacke, umfassend zumindest ein oberflächenmodifiziertes Siliciumdioxid welches sich dadurch auszeichnet, dass zumindest Teile der Siliciumdioxidpartikel mit zumindest einem Organopolysiloxan belegt sind und dass zumindest ein  
30 Organopolysiloxan zumindest eine Mehrfachbindung enthält.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten oberflächenmodifizierten Siliciumdioxide welches dadurch  
35 gekennzeichnet ist, dass ein getrocknetes Siliciumdioxid

oder eine Suspension eines Siliciumdioxids oder ein Filterkuchen mit zumindest einem Organopolysiloxan, welches zumindest eine Mehrfachbindung enthält, in Kontakt gebracht wird.

5

Bei den erfindungsgemäß verwendeten oberflächenmodifizierten Siliciumdioxiden handelt es sich bevorzugt um amorphe Siliciumdioxide, besonders bevorzugt um gefällte Kieselsäuren, pyrogene Kieselsäure, Semigele oder Kieselgele. Der Unterschied zwischen den genannten Siliciumdioxidarten ist dem Fachmann bekannt und kann z. B. in Ullmanns Encyclopedia of Chemistry, 5. Auflage, Vol. 23 nachgelesen werden. Aus ökonomischen Gründen sowie auf Grund ihrer Oberflächenbeschaffenheit, d.h. der Zahl der Kopplungsstellen für das Polysiloxan, sind gefällte Kieselsäuren, Semigele und Kieselgele besonders bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt werden gefällte Kieselsäuren verwendet.

20 Die Begriffe gefällte Kieselsäuren und Fällungskieselsäuren werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung synonym verwendet. Ebenso werden die Begriffe Organopolysiloxan und Polyorganosiloxan synonym verwendet.

25 Die erfindungsgemäß verwendeten Siliciumdioxide werden bevorzugt durch zumindest eine der folgende physikalisch-chemischen Parameter charakterisiert:

Es hat sich gezeigt, dass die DBP-Zahl der erfindungsgemäß verwendeten Siliciumdioxide in gewissem Umfang mit der Mattierungseffizienz korreliert werden kann. Zudem ist die DBP-Zahl wichtig um eine optimale Aufnahme von Organopolysiloxan zu gewährleisten. Die DBP-Zahl der erfindungsgemäß verwendeten Siliciumdioxide liegt daher bevorzugt im Bereich von 100 - 600 g/100g, besonders

35

bevorzugt 150 - 500 g/100g, ganz besonders bevorzugt 200 - 450 g/100g und speziell bevorzugt 250 - 400 g/100g.

Um eine besonders gute Mattierungswirkung erzielen zu können, gleichzeitig aber auch eine nicht zu raue Lackoberfläche zu ermöglichen liegt die mittlere Partikelgröße  $d_{50}$  der erfindungsgemäß verwendeten oberflächenmodifizierten Siliciumdioxide bevorzugt im Bereich von 1 - 50  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 1 - 40  $\mu\text{m}$ , ganz besonders bevorzugt 1 - 30  $\mu\text{m}$ , speziell bevorzugt 2 - 20  $\mu\text{m}$  und ganz speziell bevorzugt 3 - 15  $\mu\text{m}$ . Die mittlere Partikelgröße kann je nach Schichtdicke des Lackes variiert werden.

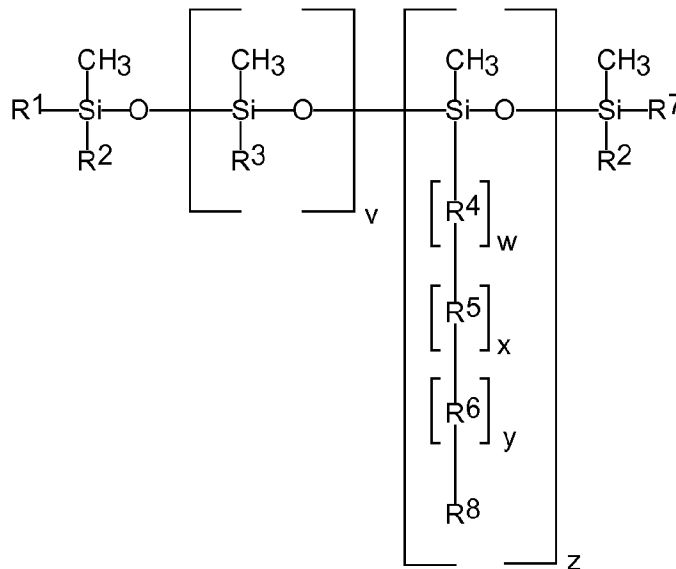
Die Oberflächenmodifizierung wirkt sich auf das Absetzverhalten der erfindungsgemäß verwendeten oberflächenmodifizierten Siliciumdioxide aus. Es hat sich gezeigt, dass es besonders vorteilhaft ist, wenn der Kohlenstoff-Gehalt der erfindungsgemäß verwendeten oberflächenmodifizierten Siliciumdioxide im Bereich von 1 - 20 Gew. %, besonders bevorzugt 1 - 10 Gew. % und ganz besonders bevorzugt 2 - 8 gew. % liegt.

Als oberflächenmodifizierende Organopolysiloxane werden Mehrfachbindungen enthaltende, bevorzugt zumindest eine Kohlenstoff- Kohlenstoff Doppel- und/oder Dreifachbindung enthaltende, Organopolysiloxane verwendet. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein sind die Erfinder der Ansicht, dass die Mehrfachbindungen bei der UV Härtung mit vernetzt werden, was sich positiv auf die Mattierungswirkung auswirkt.

Besonders bevorzugt werden Silikonpolyetheracrylat-Polymere oder Silikonpolyethermethacrylat-Polymere verwendet. Ganz besonders bevorzugt werden Acrylsäureester und/oder

Methacrylsäureester von hydroxyfunktionellen Siloxanen und/oder polyalkylenmodifizierten Siloxanen verwendet. Insbesondere bevorzugt werden Organopolysiloxane verwendet, welche durch Ver- oder Umesterung von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure oder Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern in Anwesenheit eines die Ver- oder Umesterung katalysierenden Enzyms mit hydroxyfunktionellen und/oder polyoxyalkylenmodifizierten Siloxanderivaten der allgemeinen Formel (I)

10



(I)

wobei

- 15  $R^1$  und/oder  $R^7 = R^2$  oder  $[R^4]_w-[R^5]_x-[R^6]_y-R^8$ ,  
 $R^2 = R^3$  oder  $\neq R^3$  für gleiche oder verschiedene Alkylreste oder Alkylenreste mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls substituierte Phenylreste mit bis zu 24 Kohlenstoffatomen steht,
- 20  $R^4 =$  ein zweiwertiger Rest der Formel O, NH,  $NR^2$ , S oder ein Rest der Formel  $(OSi(CH_3)_2)_u$ , wobei  $u = 1$  bis 200,

$R^5$  = gleiche oder verschiedene Alkylreste oder Alkylenreste mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, oder

$C_nH_{2n-f}R_f^2-R^4-C_mH_{2m-g}R_g^2$ , wobei

f = 0 bis 12,

5 g = 0 bis 12,

n = 1 bis 18,

m = 1 bis 18,

$R^6$  =  $O-(C_2H_{4-a}R_a^2O)_b(C_cH_{2c}O)_d$ , wobei

a = 0 bis 3,

10 b = 0 bis 100,

c = 2 bis 12,

d = 0 bis 100,

die Summe (b + d) = 1 bis 200 ist

und die Reihenfolge der einzelnen Polyoxyalkylensegmente

15  $(C_2H_{4-a}R_a^2O)_b$  und  $(C_cH_{2c}O)_d$  beliebig sein kann und insbesondere

Blockcopolymere, wie statistische Polymere sowie deren Kombinationen, umfaßt, oder

$R^6$  =  $O_e-C_hH_{2h}-C_iH_{2i-j}R_j^9$ , wobei

e = 0 oder 1,

20 h = 0 bis 24,

i = 0 bis 24,

j = 1 bis 3,

die Summe (w + e) = 0 bis 1 ist

und  $R^9$  jeweils ein zweiwertiger Rest der Formel O, eine

25 Hydroxygruppe, ein Rest der Formel  $C_hH_{2h}$  oder ein Rest der

Formel  $C_kH_{2k-1}(OH)_1$  bedeutet, wobei

k = 0 bis 24 und

l = 1 bis 3 ist,

$R^8$  = ein Wasserstoffrest oder ein einwertiger organischer

30 Rest ist, wenn y gleich 1 ist, wobei pro Molekül mindestens

ein Wasserstoffrest vorhanden sein muß, oder eine OH-Gruppe

oder ein einwertiger organischer Rest, wenn y = 0, wobei

pro Molekül mindestens eine OH-Gruppe vorhanden ist,

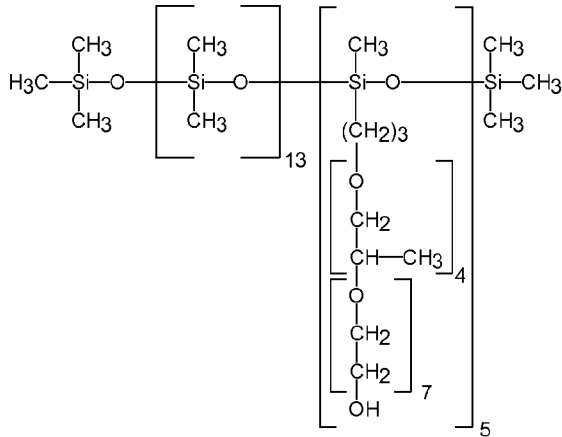
v = 0 bis 200,

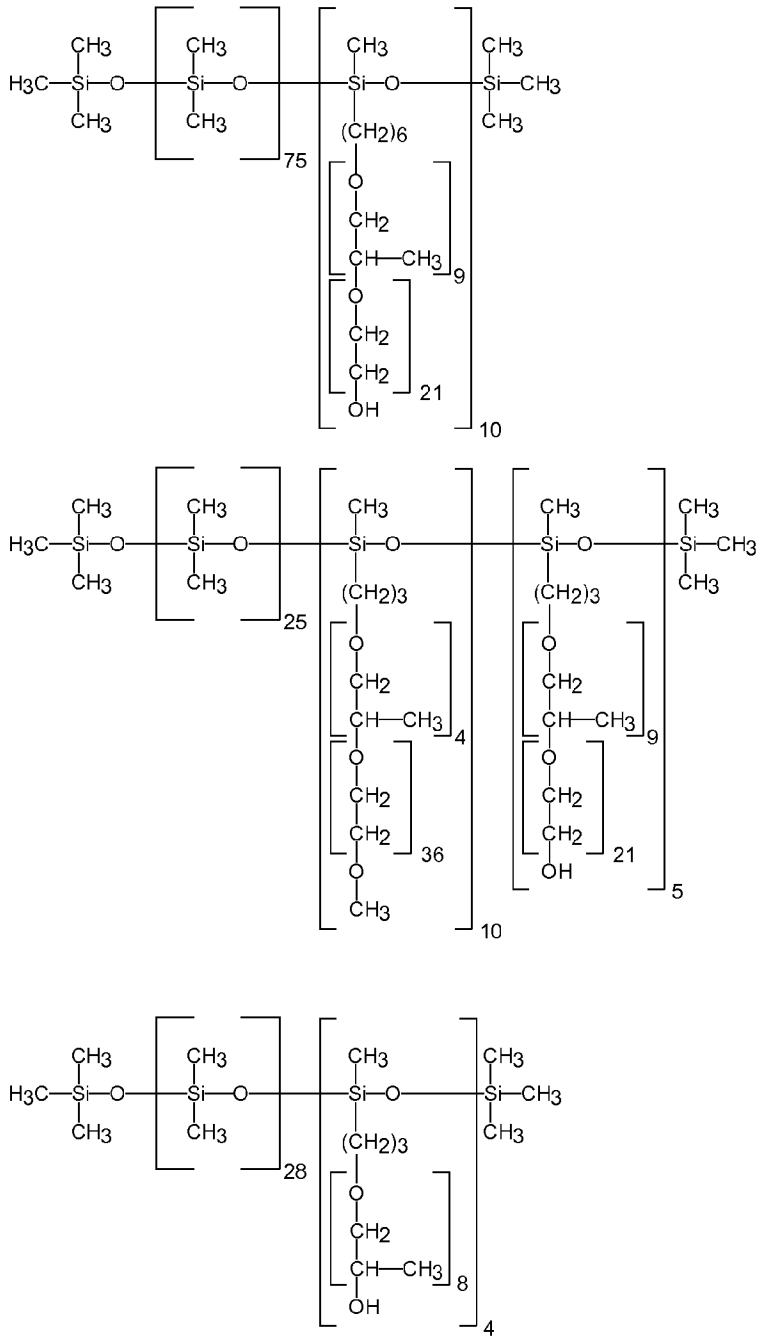
35 w = 0 oder 1,

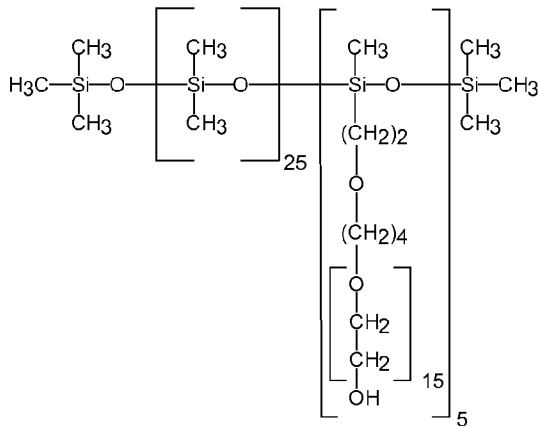
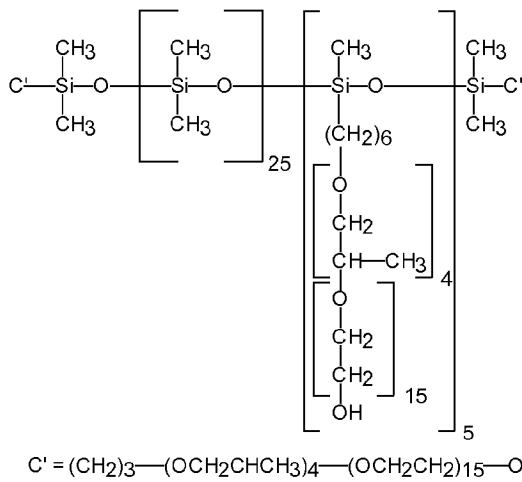
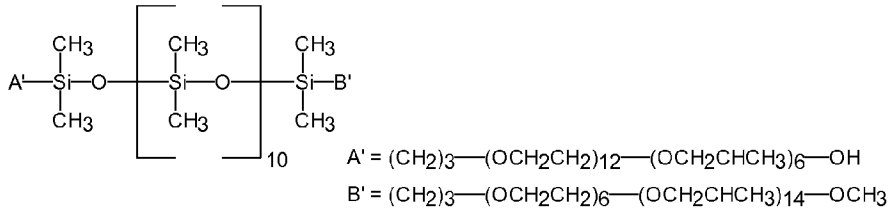
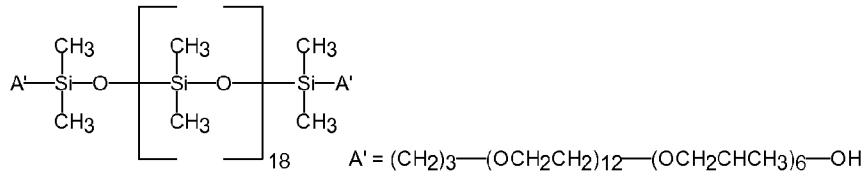
$x = 0$  oder  $1$ ,  
 $y = 0$  oder  $1$ ,  
 $z = 0$  bis  $200$   
 und die Summe  $(w + x + y) = 1$  bis  $3$   
 5 und wenn  $z = 0$  ist,  $R^1$  und/oder  $R^7$  gleich  
 $[R^4]_w-[R^5]_x-[R^6]_y-R^8$  ist  
 und wenn  $x = 0$  dann auch  $w = 0$  ist,  
 erhalten werden.

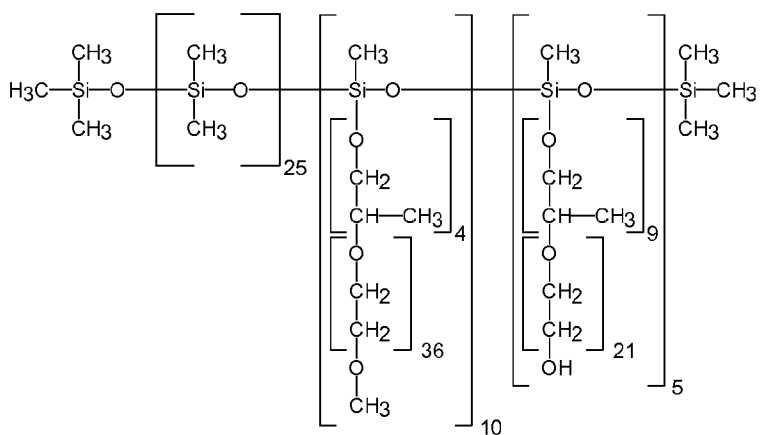
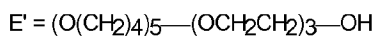
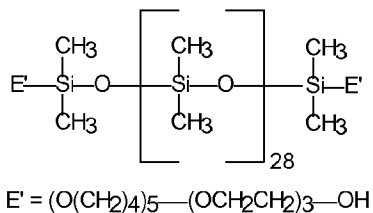
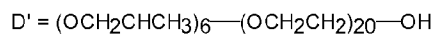
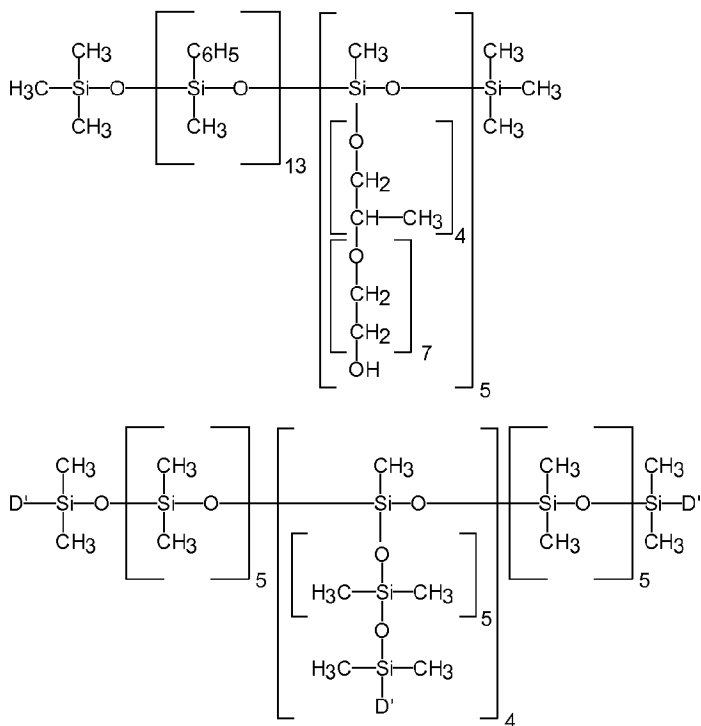
10 Es ist dem Fachmann geläufig, daß die Verbindungen in Form eines Gemisches mit einer im wesentlichen durch statistische Gesetze geregelten Verteilung vorliegen. Insbesondere die Werte für die Indices  $b$ ,  $d$ ,  $u$ ,  $v$  und  $z$  stellen deshalb Mittelwerte dar.

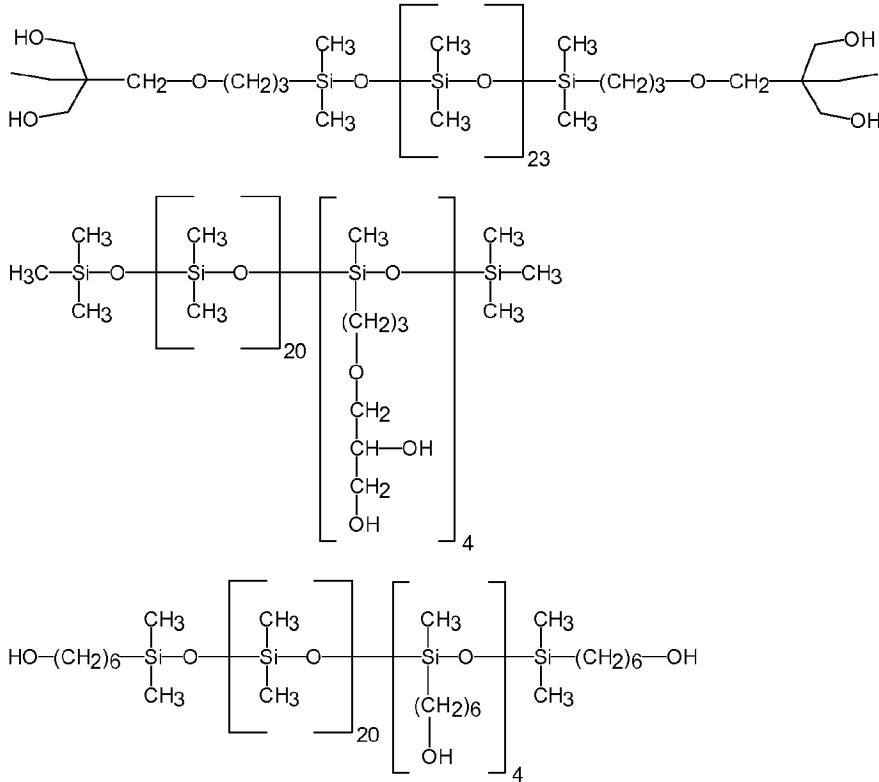
15 Beispiele von Siloxanderivaten, die erfindungsgemäß durch enzymatisch katalysierte Ver- oder Umesterung von Acryl- und/oder Methacrylsäure oder Acryl- und/oder Methacrylsäureestern umgesetzt werden können, sind:











5

Die enzymatische Ver- oder Umesterung von Acryl- und/oder Methacrylsäure oder Acryl- und/oder Methacrylsäureestern mit den oben genannten Verbindungen bei niedrigen Temperaturen, insbesondere 20 bis 100 °C, bevorzugt 40 bis 70 °C und milden Bedingungen, ist vorteilhaft aufgrund der hellen Farbe des Produkts, der Vermeidung der Bildung von Nebenprodukten, die andernfalls zum Beispiel von chemischen Katalysatoren stammen können, der unkomplizierten Entfernung des Enzymkatalysators vom Produkt und der Vermeidung unerwünschter und unkontrollierter radikalischer Polymerisation der Acryl- und/oder Methacryloylverbindungen.

Die auf diese Weise erhältlichen acryloyl- und/oder methacryloylfunktionellen Siloxanderivate zeichnen sich dadurch aus, dass 5 bis 100 % aller ursprünglich vorhandenen

Hydroxygruppen zu einem Acryl- und/oder Methacrylsäureester umgesetzt worden sind.

Die Acrylierung und/oder Methacrylierung verläuft am besten  
5 in hohen Ausbeuten mit Estern der Acryl- und/oder  
Methacrylsäure als Donormoleküle, insbesondere Methyl-,  
Ethyl- oder Butylmethacrylat und/oder -acrylat.

Enzyme, die bevorzugt als Katalysatoren eingesetzt werden  
10 können, sind Hydrolasen, insbesondere Esterasen, Lipasen  
und Proteasen. Ein konkretes Beispiel hierfür ist  
Novozym® 435. Die Enzyme können in reiner Form oder in im-  
mobilisierter Form auf einem Träger, auf dem sie chemisch  
oder physikalisch gebunden sind, eingesetzt werden. Die  
15 Menge des Enzymkatalysators beträgt insbesondere, bezogen  
auf das eingesetzte modifizierte Siloxan, 0,1 bis  
20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%. Die Reaktionszeit  
hängt von der verwendeten Menge und der Aktivität des En-  
zymkatalysators ab und beträgt beispielsweise bis zu  
20 48 Stunden, vorzugsweise bis zu 24 Stunden.

Um unter einfachen Reaktionsbedingungen schnell zu hohen  
Umsetzungsgraden zu kommen, ist es vorteilhaft, einen Über-  
schuß von wenigstens 10 Gew.-% Acrylsäure bzw. Methacryl-  
25 säure und/oder deren entsprechenden Estern (als Donoren) in  
der Reaktionsmischung zu verwenden.

Das Produktionssystem lässt sich entweder durch einen Rühr-  
kesselreaktor oder einen Festbettreaktor charakterisieren.  
30 Der Rührkesselreaktor kann mit einer Vorrichtung zum Abde-  
stillieren des aus dem Acryl- und/oder Methacrylsäuredonor  
freigesetzten Alkanols beziehungsweise des aus der Acryl-  
säure und/oder Methacrylsäure freigesetzten Wassers ausge-  
stattet sein.

Die Reaktion wird vorzugsweise durchgeführt bis der gewünschte Umsatz erreicht wird. Eine Reaktionsführung mit gleichzeitiger Destillation wird bevorzugt, weil die  
5 Entfernung des Reaktionswassers bzw. Reaktionsalkanols zu höheren Umsätzen in kürzeren Reaktionszeiten aufgrund der Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts führt.

Um möglichst hohe Umsetzungsgrade zu erreichen, ist die  
10 Entfernung des Reaktionswassers bzw. -alkanols zu empfehlen.

Nach beendeter Umsetzung kann der Enzymkatalysator durch geeignete Maßnahmen, wie Filtrieren oder Dekantieren, abge-  
15 trennt werden und gegebenenfalls mehrmals eingesetzt werden.

Der Festbettreaktor ist mit immobilisierten Enzymen bestückt, wobei die Reaktionsmischung durch die mit Katalysator gefüllte Säule gepumpt wird. Mit einem auf einem Träger immobilisierten Enzym ist es auch möglich, die Reaktion in einem Wirbelbett durchzuführen.

Die Reaktionsmischung kann kontinuierlich durch die Säule  
25 gepumpt werden, wobei mit der Fließgeschwindigkeit die Verweilzeit und damit der gewünschte Umsatz zu steuern ist. Es ist auch möglich, die Reaktionsmischung im Kreislauf durch die Säule zu pumpen, wobei auch unter Vakuum das Reaktionswasser bzw. -alkanol gleichzeitig abdestilliert werden  
30 kann.

Andere Methoden zur Entfernung des Reaktionswassers bzw. -alkanols können auch verwendet werden, z. B. Absorption oder Pervaporation.

In einer spezielle Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeichnen sich die Organopolysiloxane dadurch aus, dass sie einen Polyetherüberschuss von 5 bis 50 Gew. %, bevorzugt 5 bis 40 Gew. %, besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew. % und ganz besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew. % aufweisen. Diese Organopolysiloxane wirken sich besonders positiv auf die rheologischen Eigenschaften der Lacke aus und können ebenfalls nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

10

Die erfindungsgemäß verwendeten oberflächenmodifizierten Siliciumdioxide zeichnen sich in einer speziellen Ausführungsform unter anderem dadurch aus, dass sie die Transmission eines UV härtenden Klarlacks, mit einem Brechungsindex von  $n_D20 = 1.4000$  bis  $1.5000$ , enthaltend 5 Gew. % dieses modifizierten Siliciumdioxids, im Vergleich zu einem identischen UV-Lack enthaltend 5 Gew. % einer mit einem Polyethylenwachs behandelten Referenz-Siliciumdioxids um mindestens 20 % verbessern. Bevorzugt wird die Transmission um mindestens 25 %, insbesondere 30 % verbessert. Bei dem mit Polyethylenwachs behandelten Referenz-Siliciumdioxid handelt es sich bevorzugt um ACEMATT OK 607, ein Handelsprodukt der Firma Evonik Degussa, mit einer Spezifikation gemäß Produktinformation von 12/02, welche hiermit ausdrücklich in den Inhalt der Beschreibung der vorliegenden Erfindung aufgenommen wird. Als Referenz-Siliciumdioxid können auch Siliciumdioxide, die das gleiche unbehandelte Siliciumdioxid aufweisen und mit einem Polyethylenwachs beschichtet sind, verwendet werden.

30

Gemäß der Produktinformation 12/02 weist ACEMATT® OK 607 folgende PC-Daten auf:

35 Tabelle 1:

<b>Merkmale und Prüfmethoden</b>	<b>Einheiten</b>	<b>ACEMATT® OK 607</b>
Trocknungsverlust 2 h bei 105 °C in Anl. an DIN EN ISO 787-2	%	6
Glühverlust <sup>1)</sup> 2 h bei 1000 °C in Anl. an DIN EN ISO 3262-1	%	13
pH-Wert 5%ig in Wasser in Anl. an DIN EN ISO 787-0	--	6
Sulfat-Gehalt als SO <sub>4</sub> IR spektroskopisch Degussa Methode	%	1
Teilchengröße Mittelwert (TEM) d50-Wert (Laserbeugung)	µm	2 4.5
Oberflächenbehandlung		organisch
Stampfdichte nicht gesiebt in Anl. an DIN EN ISO 787-11	g/l	115
Dichte in Anl. an DIN EN ISO 787-10	g/cm <sup>3</sup>	2.0
Ölzahl in Anl. an DIN EN ISO 787-5	g/100 g	220
SiO <sub>2</sub> -Gehalt <sup>2)</sup> in Anl. an DIN EN ISO 3262-19	%	98

1) bezogen auf getrocknete Substanz

2) bezogen auf geglühte Substanz

5

Die in Tabelle 1 genannten Werte sind Mittelwerte welche um die natürlichen Produktionsschwankungen bzw. Fehlergrenzen der Meßmethoden variieren können.

- 10 Zum Nachweis der verbesserten Transparenz kann im Prinzip jeder UV-lack mit einem Brechungsindex im o.g. Bereich verwendet werden in den einmal ein erfindungsgemäßes Siliciumdioxid und einmal ein PE-Wachs gecoatetes Siliciumdioxid eingearbeitet wird.

15

Die erfindungsgemäß verwendeten Mattierungsmittel können

nach einem Verfahren hergestellt werden, bei dem ein getrocknetes Siliciumdioxid oder eine Suspension des Siliciumdioxids oder ein Filterkuchen mit zumindest einem Organopolysiloxan enthaltend zumindest eine Mehrfachbindung  
5 in Kontakt gebracht wird.

Die vorliegende Erfindung umfasst somit sowohl Nass- als auch Trockencoatungsverfahren.

- 10 Ein bevorzugtes Verfahren umfasst zumindest einen der folgenden Schritte:
- a) Umsetzen einer Alkalisilikatlösung mit einem Säuerungsmittel, bevorzugt unter alkalischen bis  
15 schwach sauren Bedingungen,
  - b) optional weitere Zugabe eines Säuerungsmittels zur Einstellung eines pH-Werts von 7 bis 2 unter Erhalt einer Siliciumdioxidsuspension,
  - c) optional Abfiltrieren des ausgefällten Feststoffs und  
20 d) optional Trocknung des Feststoffs mittels Langzeit-trocknung, z.B. Drehrohr-trockner oder Teller-trockner, oder mittels Kurzzeit-trocknung, z.B. Sprüh-trockner, Spin-flashtrockner so, dass das Produkt eine Restfeuchte von kleiner 10 % aufweist,
  - 25 e) behandeln des so erhaltenen Siliciumdioxids mit dem Organopolysiloxan.

In den Schritten a) und b) dieses erfindungsgemäßen Verfahrens wird als wässrige Alkalisilikatlösung bevorzugt  
30 Natriumsilikat (Wasserglas) mit einer Dichte von ca. 1.343 kg/l, mit einem Gewichtsanteil von 27,3 % SiO<sub>2</sub> und 7,9 % Na<sub>2</sub>O eingesetzt. Als Säuerungsmittel kann jede Mineralsäure, insbesondere konzentrierte Schwefelsäure (96 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) oder CO<sub>2</sub>, eingesetzt werden.

In Schritt a)  
können die Silikatlösung und das Säuerungsmittel, wie z. B.  
in DE 31 44 299 beschrieben, unter Rühren miteinander zur  
Reaktion gebracht werden. Der Inhalt der DE 31 44 299 ist  
5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Optional kann die  
Zugabe des Säuerungsmittels bzw. des Säuerungsmittel  
zusammen mit Wasserglas in eine Wasser- oder  
Natriumsilikatvorlage erfolgen. Es sollte vorzugweise  
darauf geachtet werden, dass die Fällung unter Einhaltung  
10 eines schwach sauren bis alkalischen pH-Werts durchgeführt  
wird. Der pH-Wert beträgt insbesondere 6 - 12. Optional  
kann die Fällung bei konstantem pH-Wert oder konstanter  
Alkalizahl durchgeführt werden.

15 In Schritt b)  
wird vorzugsweise durch Zugabe eines Säuerungsmittels, hier  
insbesondere das bereits zur Fällung eingesetzte  
Säuerungsmittel, ein pH-Wert im sauren oder neutralen  
Bereich (pH 7 bis 2) eingestellt.

20

In Schritt c)  
kann das in der Suspension enthaltene Siliciumdioxid  
gegebenenfalls nach einer Wartezeit von 0 bis 90 Minuten,  
bevorzugt 15 bis 60 Minuten, abfiltriert und mit  
25 deionisiertem Wasser neutral gewaschen werden.

In Schritt d)  
wird der Feststoff bevorzugt mittels Kurzeittrocknung,  
z.B. Sprühtrockner, Spinflashtrockner oder  
30 Langzeittrocknung z.B. Drehrohtrockner oder Tellerrockner  
so getrocknet, dass das Produkt eine Restfeuchte von  
kleiner 10 % aufweist.

Die Oberflächenmodifikation Schritt e) kann zu  
35 verschiedenen Zeitpunkten im oben beschriebenen Verfahren

durchgeführt werden.

In einer Ausführungsform 1)  
des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in die in Schritt  
5 b) auf pH 7 - 2 eingestellte Siliciumdioxidsuspension, 0.5  
- 30 Gew.-% des oberflächenmodifizierenden  
Organopolysiloxans eingetragen. Die Zugabe erfolgt  
bevorzugt mit einer Dauer zwischen 1 und 30 Minuten,  
insbesondere 5 bis 15 Minuten, und wird bevorzugt bei der  
10 Reaktionstemperatur der Umsetzung in Schritt a), d. h.  
insbesondere bei 50 bis 90 °C, bevorzugt 50 - 65 °C,  
durchgeführt. Anschließend wird das oberflächenmodifizierte  
Siliciumdioxid wie für die Schritte c) und d) beschrieben,  
abfiltriert und getrocknet.

15

In einer Ausführungsform 2)  
der vorliegenden Erfindung wird das gemäß den Schritten a)  
und b) erhaltene Siliciumdioxid wie für Schritt c)  
beschrieben abfiltriert, gegebenenfalls mit deionisiertem  
20 Wasser gewaschen, danach erneut mit Wasser oder  
Schwefelsäure oder einem Gemisch aus Wasser und  
Schwefelsäure resuspendiert. Anschließend werden 0.5 - 30  
Gew.-% des oberflächenmodifizierenden Organopolysiloxans in  
die Suspension gegeben und die so erhaltene Suspension in  
25 einen Sprühtrockner gesprüht, so dass die  
Oberflächenmodifizierung während des Trocknungsvorgangs  
erfolgt. Daneben ist auch die gleichzeitige Eindüsung von  
Siliciumdioxidsuspension und Siloxan denkbar. Die  
Sprühtrocknung erfolgt bei 200 - 500 °C, so, dass das  
30 Produkt eine Restfeuchte kleiner 10% aufweist. Der  
Feststoffgehalt der zu versprühenden Suspension kann bis zu  
25 Gew. % betragen.

In einer Ausführungsform 3)  
35 des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Siliciumdioxid

wie in den Schritten a) - d) beschrieben hergestellt und getrocknet. Anschließend wird das getrocknete Siliciumdioxid mit 0.5 - 30 Gew.-% des oberflächenmodifizierenden Polymeren versetzt und innig  
5 vermischt. Die Zugabe des Polymeren erfolgt innerhalb von 0 bis 120 min, bevorzugt innerhalb von 0 bis 60 min, bes. bevorzugt innerhalb von 0 bis 30 min. Die Mischung wird 0 - 2 h bei 20 - 150 °C weiter gemischt. Bevorzugt erfolgt die Mischung bei 20 - 100 °C, besonders bevorzugt  
10 bei 20 - 80 °C. Der Mischvorgang wird bevorzugt 0 - 1 h und besonders bevorzugt 0 - 30 min durchgeführt.

Optional kann bei Ausführungsform 1) und 2) noch ein Emulgierhilfsmittel wie z. B. LA-S 687 (Firma TEGO GmbH)  
15 zugegeben werden. Dies ist insbesondere bei Organosiliziumverbindungen, die nicht wasserlöslich sind, angezeigt.

Zur Erreichung der gewünschten Partikelverteilung ist es in den Ausführungsformen 1 bis 3 empfehlenswert, dass nach der  
20 Trocknung der oberflächenmodifizierten Kieselsäuren eine Vermahlung bevorzugt bei gleichzeitiger Sichtung durchgeführt wird. Diese Vermahlung kann in handelsüblichen Querstrommühlen (z.B. der Firma Alpine , Firma Netzsch-  
25 Condux) durchgeführt werden.

Zur Vermeidung von Oberkorn bzw. Stippen ist es zweckmäßig, nach der Trocknung der oberflächenmodifizierten Fällungskieselsäuren oder nach oder während der Vermahlung  
30 in Partikel mit einem Durchmesser über 50 µm, bevorzugt über 30 µm, insbesondere über 20 µm abzutrennen. Dies kann je nach Feinheit des Mattierungsmittels z. B. durch ein entsprechendes Sieb oder eine Sichtereinrichtung, die auch in die Mühle integriert sein kann, erfolgen.

Neben den zuvor beschriebenen Verfahrensvarianten 1 bis 3 umfasst die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, bei dem die Oberflächenmodifikation in Form einer Mahlcoating durchgeführt wird. Dieses Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass ein Siliciumdioxid, bevorzugt ein gefälltes Siliciumdioxid oder ein pyrogenes Siliciumdioxid oder ein Semigel oder ein Kieselgel in einer Mahlapparatur, bevorzugt einer Strahlmühle, gleichzeitig vermahlen und oberflächenmodifiziert wird.

10

Vorzugsweise wird dazu eine Ovalrohrmühle oder eine Spiralstrahlmühle mit statischer Sichtung oder alternativ eine Fließbettgegenstrahlmühle oder eine Dichtbettstrahlmühle, besonders bevorzugt mit einem dynamischen Windsichter, verwendet. Ganz besonders bevorzugt wird eine Strahlmühle mit integriertem Sieb wie sie in der DE 102006048850 beschrieben wird verwendet. Dem Fachmann ist bekannt wie eine solche Mühle betrieben und das Coatingmittel eingedüst werden kann.

20

Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn das Mahlgas einen Druck von  $\leq 4$  bar(abs) und/oder eine Temperatur von kleiner gleich  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt kleiner  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufweist.

25

Das Trockencoatungsverfahren hat gegenüber den zuvor beschriebenen Nasscoatungsverfahren insbesondere dann Vorteile, wenn Organopolysiloxane verwendet werden, welche einen 5 bis 50 Gew. % igen, bevorzugt 5 bis 40 Gew. % igen, besonders bevorzugt 10 bis 30 gew. % igen und ganz besonders bevorzugt einen 10 - 20 Gew. % igen Überschuss an Polyether aufweisen. Dieser Polyether wird bei den Nasscoatungsverfahren zum großen Teil ausgewaschen. Beim Trockencoatungsverfahren wird der Polyether hingegen weitgehend bis vollständig mit auf dem Siliciumdioxid

35

abgeschieden. Man erhält somit Produkte mit unterschiedlichen Eigenschaften, wo die erfindungsgemäßen Polyether enthaltenden Produkte den Lacken vorteilhafte rheologische Eigenschaften verleihen.

5

Als oberflächenmodifizierende Organopolysiloxane können die oben näher beschriebenen Substanzen verwendet werden.

Im erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren erfolgt die  
10 Zugabe der Organopolysiloxane bevorzugt so, dass während der Reaktion des Organopolysiloxans mit dem Siliciumdioxid ein Verhältnis von Organopolysiloxan zu Siliciumdioxid von 0.5 g : 100 g bis 30 g : 100 g, insbesondere von 2 g : 100 g bis 20 g : 100 g, speziell 3 g : 100 g bis 13 g : 100 g  
15 eingestellt wird.

Die Oberflächenmodifikation kann wie zuvor beschrieben vor, während oder nach einer Vermahlung oder Trocknung erfolgen. Das Oberflächenmodifizierungsmittel kann dabei unverdünnt  
20 als Reinsubstanz oder in verdünnter Form als wässrige Emulsion zugegeben werden.

Die Menge und die Art des Organopolysiloxans wird in einer speziellen Ausführungsform so gewählt, dass das  
25 modifizierte Siliciumdioxid die Transmission eines UV-Klarlackes, mit einem Brechungsindex von  $n_D^{20} = 1,4000$  bis 1,5000, enthaltend 5 Gew. % dieses modifizierten Siliciumdioxids, im Vergleich zu einem identischen Lack enthaltend 5 Gew. % einer mit einem Polyethylenwachs  
30 behandelten Referenz-Siliciumdioxids, um mindestens 20 % verbessert.

UV härtende Lacke im Sinne der vorliegenden Erfindung gehen nach Bestrahlung mit UV-Licht über eine chemische Reaktion,  
35 bevorzugt innerhalb von Sekundenbruchteilen, in einen

- festen Zustand über. Dabei wird ein fester und trockener Film ausgebildet. Es können alle dem Fachmann bekannten UV-Lacksysteme bzw. Komponenten von UV-Lacksystemen verwendet werden, sofern die oben näher beschriebenen
- 5 organopolysiloxanmodifizierten Siliciumdioxide als Mattierungsmittel enthalten sind. Beispiele für Literaturstellen in denen entsprechende Zusammensetzungen nachgelesen werden können sind:
- 10 Petry V. (20.04.2004): What ist he influence of photoinitiators on matting of UV-cured coatings? Fatipec [Hrsg] (2004)
- BASF AG (1999): The hart of coatings - Laromer und Lucirin
- 15 Rohstoffe für Strahlungshärtung
- Meichsner, G. (2003): Grundlagen der UV-Härtung In: Meichsner, G. [Hrsg] (2003) Spezielle Technologie UV - Vorlesungsscript
- 20 K.P.Schottenloher: Mattierung von strahlungshärtenden Lacken, Diplomarbeit HS-Esslingen(2004)
- Die UV-härtenden Lacke der vorliegenden Erfindung umfassen
- 25 reaktive Monomere bzw. Oligomere als Bindemittel. Bevorzugt sind Acrylate oder substituierte Acrylate oder ungesättigte Polyesterharze, bevorzugt werden als Bindemittel Epoxy-, Polyester-, Polyether-, Oligoether- oder Polyurethanacrylate verwendet.
- 30 Als besonders geeignete Acrylpolymeren haben sich auch Copolymeren auf Basis von Acrylat, Methacrylat und/oder akylsubstituierten Derivaten davon herausgestellt. Diese Acrylpolymeren können also z. B. Copolymeren von Acrylat mit
- 35 Methacrylat sein oder Copolymeren von Acrylat mit

alkylsubstituierten Derivaten von Acrylat oder Methacrylat. Besonders geeignet sind auch Copolymere von Methylacrylat mit alkylsubstituierten Derivaten des Methacrylats. Ein besonders geeignetes Copolymer ist z.B. eines aus

5 Methylmethacrylat und Methylacrylat (Plex 8671 F, Röhm GmbH). Als Acrylpolymer für die erfindungsgemäße Zusammensetzung eignen sich selbstverständlich auch Mischungen der zuvor genannten Copolymere.

10

Neben dem Bindemittel und dem Mattierungsmittel können die erfindungsgemäßen UV-Lacke Hilfsstoffe wie z. B. Fotoinitiatoren, Verlaufsmittel, Antioxidantien, Pigmente, mikrokristalline Wachse, organische Lösemittel oder Wasser

15 enthalten.

Fotoinitiatoren bilden bei Belichtung Radikale und induzieren eine Polymerisation. Als Photoinitiator werden im erfindungsgemäßen UV-härtenden Lack vorzugsweise

20 Initiatoren aus der Klasse der  $\alpha$ -Hydroxyketone bzw. deren Derivate, vorzugsweise Hydroxycyclohexylphenylketon verwendet. Kommerziell erhältlich sind diese Photoinitiatoren z.B. als Irgacure 184, Irgacure 500, Irgacure 2959 oder Darocure 1173, (Ciba Specialty

25 Chemicals, Basel). Für die erfindungsgemäße Zusammensetzung können jedoch auch andere bekannte Photoinitiatoren ausgewählt werden. Zum Beispiel sind auch  $\alpha$ -Aminoketone, Acylphosphinoxide und deren jeweiligen Derivate als solche Initiatoren geeignet.

30

Die erfindungsgemäße UV-härtende Zusammensetzung kann mindestens ein organisches Lösungsmittel enthalten, wobei als Lösungsmittel zahlreiche für solche Zusammensetzungen üblicherweise bekannten Lösungsmittel in Frage kommen, z.B.

35 Terpene, Alkane, Aromaten, Alkohole, Ketone, Ester, Ether

oder Mischungen davon. Bevorzugt Lösungsmittel sind Ethanol, Butylacetat, Isopropanol, Isobutanol, Methoxypropanol, Methylethylketon, oder Mischungen davon..

- 5 Die Menge des verwendeten Lösungsmittels in der Zusammensetzung kann in den üblichen Grenzen frei variiert werden und wird üblicherweise unter Berücksichtigung der erforderlichen Rheologie und Filmbildung bei der jeweiligen Applikation und den anwendungsspezifischen Abluft- und  
10 Trocknungsbedingungen vor der UV-Härtung eingestellt.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann auch mindestens ein Verlaufsadditiv enthalten, beispielsweise Byk 3510, ein polyethermodifiziertes Polydimethylsiloxan, welches  
15 vorzugsweise mit einem Gewichtsanteil von bis zu 0,6 bis 1,2 Gew.-% verwendet werden kann.

Die erfindungsgemäße UV-härtende Zusammensetzung kann auch in Abhängigkeit der jeweiligen Bedingungen während des  
20 Beschichtungsvorganges mindestens ein Entschäumeradditiv enthalten. Entschäumer sind in der Regel ionische oder nicht ionische Tenside und können zur Verbesserung der Filmbildung beitragen. Ein beispielhafter Entschäumer ist Byk 088, eine Kombination von schaumzerstörenden Polymeren  
25 und Polysiloxanen, welches zur Reduzierung bzw. zur Vermeidung störender Lufteinschlüsse im Beschichtungsmaterial mit 0,1 bis 0,5 Gew.-% eingesetzt wird.

30 Die erfindungsgemäßen UV-Lacke enthalten bevorzugt 3 bis 30 Gew. %, bevorzugt 5 bis 20 Gew. % und ganz besonders bevorzugt 8 bis 15 Gew. % der organopolysiloxan modifizierten Siliciumdioxide.

35 Wie zuvor bereits angedeutet können die in den

erfindungsgemäßen UV-Lacken verwendeten und oben näher beschriebenen oberflächenmodifizierten Siliciumdioxide zur Mattierung unterschiedlicher Lackarten wie z. B. Möbellacke, Malerlacke, Coil Coatings, CN-lacke eingesetzt werden.

Die physikalisch/chemischen Daten der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren wurden mit den folgenden Methoden bestimmt:

10

#### **Bestimmung der Transmission von Lacken**

Die Messung der Transmission erfolgte mit einem UV/Vis-Spektralphotometer Specord 200 der Fa. ANALYTIK JENA GmbH in 1 cm Quarzküvetten bei Raumtemperatur gegen Luft als Referenz. Die Spaltbreite und Schrittweite betrug 2 nm.

Dazu wird ein UV-Lack mit einem Brechungsindex  $n_D^{20} = 1.4000$  bis  $1,5000$  vorgelegt und 2.5 g des jeweiligen Mattierungsmittels (oberflächenmodifiziertes Siliciumdioxid) eingearbeitet. Hierbei wird das Mattierungsmittel bei Raumtemperatur mit einem Flügelrührer für 10 Min. bei 2000 Umdrehungen/Min. in 50 g des UV-Lackes dispergiert. Die Dispergierung erfolgte in einem 180 ml PE Mischbecher bei Raumtemperatur. Die Flügeldurchmesser des Rührers betragen 43 mm. Anschließend wird die frisch zubereitete Dispersion in 1 cm Quarzküvetten gefüllt und UV/Vis-Spektren, in Transmission zwischen 190 und 1100 nm registriert.

30

#### **DBP-Aufnahme**

Die DBP-Aufnahme (DBP-Zahl), die ein Maß für die Saugfähigkeit des Siliciumdioxids ist, wird in Anlehnung an

die Norm DIN 53601 wie folgt bestimmt:

### **Durchführung**

5 12.50 g pulverförmiges oder kugelförmiges Siliciumdioxid  
mit 0 - 10 % Feuchtegehalt (gegebenenfalls wird der  
Feuchtegehalt durch Trocknen bei 105 °C im Trockenschrank  
eingestellt) werden in die Kneterkammer (Artikel Nummer 279  
061) des Brabender-Absorptometer ``E`` gegeben. Im Falle  
10 von Granulaten wird die Siebfraktion von 3.15 bis 1 mm  
(Edelstahlsiebe der Fa. Retsch) verwendet (durch sanftes  
Drücken der Granulate mit einem Kunststoffspatel durch das  
Sieb mit 3.15 mm Porenweite). Unter ständigem Mischen  
(Umlaufgeschwindigkeit der Kneterschaufeln 125 U/min)  
15 tropft man bei Raumtemperatur durch den „Dosimaten  
Brabender T 90/50“ Dibutylphthalat mit einer  
Geschwindigkeit von 4 ml/min in die Mischung. Das  
Einmischen erfolgt mit nur geringem Kraftbedarf und wird  
anhand der Digitalanzeige verfolgt. Gegen Ende der  
20 Bestimmung wird das Gemisch pastös, was mittels eines  
steilen Anstieges des Kraftbedarfs angezeigt wird. Bei  
einer Anzeige von 600 digits (Drehmoment von 0.6 Nm) wird  
durch einen elektrischen Kontakt sowohl der Knetter als auch  
die DBP-Dosierung abgeschaltet. Der Synchronmotor für die  
25 DBP-Zufuhr ist mit einem digitalen Zählwerk gekoppelt, so  
dass der Verbrauch an DBP in ml abgelesen werden kann.

### **Auswertung**

Die DBP-Aufnahme wird in g/100 g angegeben und anhand der  
30 folgenden Formel aus dem gemessenen DBP-Verbrauch  
berechnet. Die Dichte von DBP beträgt bei 20 °C typischer  
Weise 1.047 g/ml.

DBP-Aufnahme in g/100 g = Verbrauch an DBP in ml \* Dichte des DBP in g/ml \* 100 / 12.5 g

Die DBP-Aufnahme ist für das wasserfreie, getrocknete Siliciumdioxid definiert. Bei Verwendung von feuchten Siliciumdioxiden ist der Wert mittels der folgenden Korrekturtabelle zu korrigieren.

Der Korrekturwert entsprechend dem Wassergehalt wird zu dem experimentell bestimmten DBP-Wert addiert; z. B. würde ein Wassergehalt von 5.8 % einen Zuschlag von 33 g/100 g für die DBP-Aufnahme bedeuten.

**Tabelle 2: Korrekturtabelle für Dibutylphthalataufnahme - wasserfrei-**

% Wasser	.% Wasser				
	.0	.2	.4	.6	.8
0	0	2	4	5	7
1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22
3	23	24	26	27	28
4	28	29	29	30	31
5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36
7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	41
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

**Bestimmung der Feuchte von Siliciumdioxiden**

Nach dieser Methode werden in Anlehnung an ISO 787-2 die flüchtigen Anteile (im folgenden der Einfachheit halber  
5 „Feuchte“ genannt) von Siliciumdioxiden nach 2 stündiger Trocknung bei 105 °C bestimmt. Dieser Trocknungsverlust besteht im allgemeinen überwiegend aus Wasserfeuchtigkeit.

**Durchführung**

- 10 In ein trockenes Wägegglas mit Schliffdeckel (Durchmesser 8 cm, Höhe 3 cm) werden 10 g des pulverförmigen, kugelförmigen oder granulären Siliciumdioxids werden auf 0.1 mg genau eingewogen (Einwaage E). Die Probe wird bei geöffnetem Deckel 2 h bei 105 ± 2 °C in einem  
15 Trockenschrank getrocknet. Anschließend wird das Wägegglas verschlossen und in einem Exsikkatorschrank mit Kieselgel als Trocknungsmittel auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Auswaage A wird gravimetrisch bestimmt.  
Man bestimmt die Feuchte in % gemäß  $(E \text{ in g} - A \text{ in g}) \cdot 100\% / E \text{ in g}$  \*  
20 Die Messung wird als Doppelbestimmung durchgeführt.

**Bestimmung des Glühverlusts:**

- 25 2 h bei 1000 °C nach Trocknung, DIN 55 921/3,4, ISO 3262

**Bestimmung des d50**

30

**Aggregatgrößenverteilung durch Laserbeugung (Coulter)****Geräte:**

Laserbeugungsgerät LS 230, Fa. Coulter

- Ultraschallfinger Bandelin, Typ HD 2200 mit Horn DH 13 G  
Kühlbad 80 ml  
Eppendorfpipette 5 ml  
Zentrifugenglas, Höhe 7 cm, Ø 3 cm  
5 Petrischale, Höhe 4 cm, Ø 7 cm  
Dewar-Gefäß, Höhe 21 cm, Ø 4 cm  
Digitales Thermometer, Genauigkeit  $\pm 0.1$  K  
Chemikalien:  
Ethanol, p.A., Fa. Merck  
10 Triton X-100, Fa. Merck  
Natriumhexametaphosphat, Fa. Baker

**Probenvorbereitung:**

- Granulate werden in einen Mörser gegeben und die  
15 grobkörnigen Granulatstücke zerdrückt, nicht gemörsert.  
1 g ungealtertes Siliciumdioxid (Zeitspanne zur Produktion  
max. 10 Tage) wird in ein 30 ml Rollrandgläschen eingewogen  
und mit 20 ml Dispersionslösung (20 g  
Natriumhexametaphosphat auf 1000 ml mit demineralisiertem  
20 Wasser aufgefüllt) versetzt. Anschließend wird die Probe in  
ein Kühlbad, welches die starke Erwärmung der Suspension  
verhindert, gestellt und 1 min mit Ultraschall behandelt  
(20 W-Leistung, 80 % Pulse). Je Kieselsäure werden  
nacheinander drei Dispersionslösungsmuster hergestellt.  
25 Bis die Probenzugabe in das Flüssigkeitsmodul erfolgt, gibt  
man die Suspension in eine Petrischale mit Magnetprüher, um  
eventuelle Sedimentation zu verhindern.

**Durchführung:**

- 30 Vor Beginn der Messung lässt man das Gerät und das  
Flüssigkeitsmodul mindestens 30 min warmlaufen und spült  
das Modul (Menüleiste „Steuerung/Spülen“) 10 min.  
automatisch.  
In der Steuerleiste der Coultersoftware wählt man über dem

Menüpunkt „Messungen“ das Dateifenster „Opt. Modell berechnen“ aus und legt die Brechungsindizes fest (Flüssigkeitsbrechungsindex Real = 1.332; Material Brechungsindex Real = 1.46, Imaginär = 0.1).

- 5 In dem Dateifenster „Messzyklus“ stellt man die Leistung der Pumpgeschwindigkeit auf 26 % und die Ultraschalleistung auf 3 % ein. Die Punkte Ultraschall „während der Probenzugabe“, „vor jeder Messung“ und „während der Messung“ sind zu aktivieren.
- 10 Zusätzlich wählt man in diesem Dateifenster die folgenden Punkte aus:  
Offsetmessung (1x täglich)  
Justieren  
Hintergrundmessung
- 15 Messkonz. einstellen  
Probeninfo eingeben  
Messinfo eingeben  
2 Messungen starten  
Autom. Spülen
- 20 Mit PIDS Daten

Nach Abschluss der Kalibrierung, erfolgt die Probenzugabe. Man fügt so lange dispergierte Kieselsäure zu, bis eine Lichtabsorption von ca. 45 % erreicht ist und das Gerät OK

25 meldet.

Die Messung erfolgt mit dem Fraunhofer Modell, wobei die Standardsoftware des Laserbeugungsgerät LS 230, Fa. Coulter verwendet wurde.

- 30 Von jeder Probenzugabe werden drei Doppelbestimmungen von 60 Sekunden durchgeführt.  
Aus der Rohdatenkurve berechnet die Software auf Basis der Volumenverteilung die Teilchengrößenverteilung.

35 **Bestimmung des C-Gehalts**

**Geräte:**

- C-mat 500 der Fa. Ströhlein Instruments  
Analysenwaage
- 5 Porzellanschiffchen mit Deckel  
Pinzette  
Dosierlöffel

**Reagenzien**

- 10 Euro-Analysen-Kontrollprobe 077-2 (Fa. Ströhlein  
Instruments)  
Sauerstoff

**Durchführung**15 Messung der Kontrollprobe

- Zuerst wird die Kontrollprobe gemessen. Dazu werden auf ein ausgeglühtes, abgekühltes Porzellanschiffchen 0.14 - 0.18 g auf einer Analysenwaage eingewogen. Beim Bedienen der Starttaste wird das Gewicht übernommen, da die Waage mit dem C-mat gekoppelt ist. Das Schiffchen muß innerhalb von 20 30 Sekunden in die Mitte des Verbrennungsrohres geschoben werden. Nach Abschluß der Verbrennung wird der Meßwert in Impulse umgewandelt und vom Rechner ausgewertet. Es werden 2 und mehr Bestimmungen durchgeführt. Eventuell muß der 25 Faktor des Gerätes neu eingestellt werden. Der Faktor wird nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Faktor} = \frac{\text{Sollwert} * \text{Einwaage} * 100}{\text{Impulse}}$$

30 Messung der Siliciumdioxidproben

- Nach der Ermittlung des Faktors werden die Siliciumdioxidproben gemessen. Dazu werden jeweils 0.04 - 0.05 g der Kieselsäure in ein Porzellanschiffchen eingewogen und das Porzellanschiffchen mit einem

Porzellandeckel abgedeckt. Anschließend werden die Kieselsäureproben analog zur Kontrollprobe vermessen. Bei Abweichungen > 0.005% wird eine dritte und ggf. weitere Messungen durchgeführt und der Durchschnitt errechnet.

5

**Auswertung**

Der Kohlenstoffgehalt wird nach folgender Formel berechnet:

$$\%C = \frac{I * F * 10^{-5}}{E * 1000}$$

10

Dabei bedeuten: I = Impulse

F = Faktor

E = Einwaage in g

15 **Ergebnisangabe**

Das Ergebnis wird in 2 Nachkommastellen in %C abgegeben.

**Anmerkung**

Die Handhabung des „C-mat 500“ kann der Bedienungsanleitung der Fa. Ströhlein Instruments entnommen werden.

20

**Bestimmung der Reflektometerwerte**25 **1. Grundlagen**

Die Beeinflussung des Reflektionsvermögens durch gezielte Aufrauung von Lackfilmoberflächen ist die herausragende Eigenschaft von Mattierungskieselsäuren. Der Reflektometerwert ist somit ein wichtiges Kriterium zur Charakterisierung von mattierten Lackfilmen.

30

**2. Prinzip**

Mit dieser Methode werden direkte Aussagen über das Reflektionsvermögens und damit der Glanzcharakteristik der Lackfilmoberflächen getroffen, sowie indirekte Aussagen über den Grad deren Aufrauung.

5

### 3. Geräte

Reflektometer mit Meßgeometrie nach DIN 67530, geprüft nach DIN 67530 (z.B. Haze-gloss, BYK-Instruments).

### 10 4. Durchführung

Voraussetzung für die Messung ist, dass die zu messenden Lackfilmoberflächen plan, sauber und ausgehärtet sind.

Die Messung ist an mindestens 3 repräsentativen Stellen der Probe durchzuführen. Werden zu große Abweichungen der Einzelmessungen erzielt, sollte in der Regel eine erneute Messung an repräsentativen Stellen erfolgen oder die Anzahl der Einzelmessungen auf >3 erhöht werden. Am BYK haze-gloss wird im Display die Standardabweichung der Messungen angezeigt. Ist die Standardabweichung  $s > 0,5$  ist die Durchführung der o.g. Maßnahmen zu empfehlen.

Der Mittelwert ist auf 1 Dezimalstelle anzugeben.

### 5. Anmerkung zur Messgeometrie

Bei der Charakterisierung von mattierten Lackfilmoberflächen hat es sich bewährt, mit der 60°- und der 85°-Messgeometrie zu messen. In der Abweichung von der DIN 67530 werden deshalb die Reflektometerwerte mattierter Lackfilmoberflächen mit beiden Messgeometrien bestimmt.

Durch die Ermittlung des sog. Sheens, (d.h. 85°-Reflektometerwert minus 60°-Reflektometerwert) können

30

wichtige Hinweise auf die im Lackfilm vorliegende  
Teilchenverteilung des Mattierungsmittels gewonnen werden.  
Um den Sheen aussagekräftig ermitteln zu können, sollten  
die 60°-Reflektometerwerte der ggf. zu vergleichenden  
5 Proben Abweichungen von max. + 1,5 Reflektometerwerten  
aufweisen.

### **Bestimmung der rheologischen Eigenschaften**

#### 10 **1. Grundlagen**

Mattierungsmittel auf Basis von Siliciumdioxiden verändern  
die rheologischen Eigenschaften von Lacken. Diese  
Veränderungen können sich im Aufbau von nicht-newton'schen  
Fließverhalten, wie Fließgrenzen, Strukturviskositäts- und  
15 Thixotropieeffekten, ausdrücken. Im Allgemeinen sind diese  
Effekte mit einem kugelgelagerten Rotationsviskosimeter  
messbar. Bei ungenügender Präzision des kugelgelagerten  
Rotationsviskosimeters sind Messungen mit einem  
luftgelagerten Rotations- bzw. Oszillationsviskosimeter  
20 durchzuführen.

#### **2. Geräte**

RheolabQC  
Messzylinder CC 27  
25 Messzylinder CC 39  
Einwegmessbecher  
Steuer- und Auswertecomputer

#### **3. Arbeitsvorschrift**

##### 30 **3.1 Messsystem**

Das koaxiale Zylinder-Messsystem besteht aus Messkörper,  
Einwegmessbecher und Messbecherhalter.

Es stehen 2 verschiedene Messkörper zur Verfügung.

Messzylinder (Drehkörper)	Viskositätsbereich	Füllmenge
CC 27	Mittel- bis hochviskose Lacke	17 ml
CC 39	Niedrig- bis mittelviskose Lacke	65 ml

### 5 3.2 Messvorbereitung

Thermostat einschalten, die Messtemperatur beträgt 23 °C.  
 Kühlung des Thermostaten einschalten. Rheolab QC  
 einschalten, der interne Check am Rheolab wird  
 durchgeführt. Rheologiesoftware "RHEOPLUS" am  
 10 angeschlossenen PC starten. Messkörper im RheolabQC  
 einkuppeln. Über "Messgerät" "Diagnose starten" eine  
 Eigendiagnose der Verbindung PC <-> RheolabQC durchführen.  
 Bei ordnungsgemäßen Zustand erkennt der "Toolmaster" des  
 RheolabQC den verwendeten Messkörper eigenständig, zeigt  
 15 diesen im Display des RheolabQC an und übergibt die  
 hinterlegten Messsystem-Kenndaten an die Messsoftware. Die  
 benötigte Probenmenge entsprechend des verwendeten  
 Messkörpers blasenfrei in einen entsprechenden  
 Einwegmessbecher einfüllen. Den Einwegmessbecher (mit  
 20 Mantel) in den Halter schieben, und mit der Überwurfmutter  
 verschrauben. Das Gerät ist bereit zur Messung, welche nach  
 Betriebsanleitung des Gerätes durchgeführt wird.

### 25 Messung der Transparenz / Density

Beim Einsatz von Mattierungsmitteln in transparenten Lacken  
 kann in Abhängigkeit von dem eingesetzten Mattierungsmittel  
 und dem Bindemittelsystem ein mehr oder weniger

ausgeprägter Schleier auftreten, der dem transparenten Lackfilm einen bläulichen Unterton verleiht. Deshalb wird dieser Effekt auch Blauschleier genannt. Die analytischen Prüfdaten der Mattierungsmittel lassen keine Rückschlüsse  
5 auf diesen Effekt zu. Mit einem Densitometer bzw. einem Farbmessgerät lässt sich dieser Effekt an entsprechend präparierten Mattlacken reproduzierbar messtechnisch erfassen.

Durch die Applikation von Lackfilmen auf schwarze  
10 Glasscheiben wird je nach Ausprägung des Schleiers die Farbtiefe der schwarzen Glasscheibe gemindert. Über die Messung der Density = Farbtiefe durch die Lackschicht kann indirekt eine Aussage über die Ausprägung des Schleiers getroffen werden.

15

## **1. Geräte**

Farbmessgerät SpectroEye Gretag Macbeth

## **2. Arbeitsvorschrift**

### **20 2.1 Kalibrierung**

Das Gerät verfügt über eine Routine zur Eigenkalibrierung. Diese erfolgt unmittelbar nach Einschalten des Gerätes.

### **2.2 Grundeinstellung**

25

Im Hauptmenü > Einstellungen > Benutzerbezogen > Standard Messung > Messbedingungen sind folgende Einstellungen zu wählen:

Parameter	Einstellung
Physikalischer Filter	No
Weissbezug	Abs
Lichtart	D65
Beobachtungswinkel	10°
Dichtestandard	DIN

Im Messfenster > Messfunktion die Funktion "Dichte" auswählen.

Im Messfenster > Absolut/Differenz die Funktion "Absolut" wechseln.

Im Messfenster > Grafisch/Numerisch die Funktion "Numerisch" wechseln.

Im Messfenster > Dichtefilter den Filter "Gelb" anwählen.

Im Display erscheint Dy für "Dichtemessung mit Gelbfilter".

10 Im Messfenster > Mittelwertbildung kann die automatische Mittelwertbildung mit Vorgabe der Anzahl der Werte eingestellt werden.

Im Messfenster > Dichtefilter den Gelbfilter anwählen.

### 15 **2.3 Messung**

Das Gerät im Messfenster mit dem Drehrad auf "Probe" einstellen. Durch Drücken der Messtaste wird die Messung gestartet. Es werden mind. 5 Messungen durchgeführt. Es ist darauf zu achten, dass die Messstellen keine Schädigungen,

20 wie Krater, Einschlüsse, Kratzer, Luftblasen etc.

aufweisen. Die größte zulässige Abweichung zwischen dem niedrigsten und höchsten Wert darf  $D = 0,05$  betragen. Aus den ermittelten Messdaten ist ein Mittelwert (sofern nicht automatisch aktiviert) zu bilden.

25

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung und sollen deren Schutzzumfang, wie in den Patentansprüchen dargelegt, nicht einschränken.

Beispiel 1:

In einer AFG 200 Aeroplex-Fließbett-Gegenstrahlmühle der Fa. Hosokawa Alpine AG wurde die gefällte Kieselsäure ACEMATT<sup>®</sup> HK400 der Firma Evonik Degussa GmbH bei einer  
5 Mahllufteintrittstemperatur von 76 °C (Mahlkammerinnenraum-Temperatur = 60 °C) und einem Druck von 0,4 bar (abs) vermahlen und mit dem Silikonpolyetheracrylat Tego<sup>®</sup> Rad 2300 der Firma Evonik Goldschmidt GmbH belegt. Dabei wird das Coatumgsmittel über eine Zweistoffdüse, welche sich in  
10 der gleichen Ebene befindet wie die Mahldüsen (3 Mahldüsen im Abstand von 120° und zwischen zwei dieser Mahldüsen die Zweistoffdüse im Abstand von 60°), in die Mühle eingedüst. Die Menge des Silikonpolyetheracrylats wird so berechnet, dass sich bezogen auf das Gesamtgewicht des Endprodukts ein  
15 Kohlenstoffgehalt von 3,2 Gew.-% einstellt. Das Produkt weist einen d<sub>50</sub>-Wert von 4,7 µm auf.

Vergleichsbeispiel 1:

Entspricht Beispiel 1 der DE 102004029069, d.h. einer  
20 Mattierungsmittelkieselsäure welche mit einem Polyorganosiloxan ohne Mehrfachbindung belegt wurde.

Vergleichsbeispiel 2:

Hierbei handelt es sich um das kommerziell erhältliche  
25 Produkte Gasil UV 70 C der Firma PQ-Corporation, ein speziell für UV-Lacke entwickeltes und vertriebenes Mattierungsmittel.

**Beispiel 2**

30

Es wurde wie folgt ein mit den o.g. Mattierungsmitteln mattierter UV-Lack hergestellt:

Rezeptur

Pos	Rohstoff	Gehalt	Hersteller	Menge
1	Laromer LR 8889	Lieferform	BASF	77,70
2	HDDA	Lieferform	BASF	19,40
3	Irgacure 184	Lieferform	Ciba	2,50
4	Irgacure 819	Lieferform	Ciba	0,40
	<b>Gesamt</b>			<b>100,00</b>

Die einzelnen Rohstoffe werden in der o.g. Reihenfolge schrittweise eingewogen und mittels einem Labordissolver  
5 homogenisiert. Eine Homogenisierung muss jeweils nach den Positionen 3 und 4 erfolgen. Nach Position 4 wird der Basisklarlack bis zum völligen Lösen aller Feststoffkomponenten gerührt.

10 Herstellung des matten Klarlackes:

Vor Verwendung wird der glänzende Basislack mit dem Flügelrührer bei 2000 U/min homogenisiert. In 100 Gew.-Tln. dieses Basislackes werden die zu untersuchenden  
Mattierungsmittel

- 15 a) mit gleicher Einwaage (um Unterschiede in den Reflektometerwerten des applizierten matten Lackes darzustellen),  
b) mit verschiedenen Einwaagen (um bei 15µm Trockenfilmstärke den gleichen Reflektometerwert zu  
20 erhalten)  
c) mit verschiedenen Einwaagen (um bei gleicher Viskosität die die erzielbaren Reflektometerwerte zu bestimmen)

25 gegen die entsprechenden Standardmuster geprüft. Nach sorgfältiger Einarbeitung mit Hilfe eines Spatels wird das Mattierungsmittel in einem 350ml PE-Becher mit einem Flügelrührer 10 Minuten bei 2000U/min. dispergiert.

Verarbeitung und Prüfung des hergestellten Mattlackes:

Nach der Dispergierung der Mattierungsmittel erfolgt die  
5 Applikation mit Spiralrakeln der Größe 20µm, 40µm, 60µm und  
80µm auf BYK Prüfkarten 2854. Es sollte immer eine  
Doppelbestimmung erfolgen. Nach der Applikation erfolgt die  
Aushärtung der Lackfilme in einer UV-Anlage der Fa. IST  
Metz GmbH. Dabei ist darauf zu achten, dass die Hg-Lampe  
10 mit einer Leistung von 100% gewählt wurde und die  
Bandgeschwindigkeit 2m/min beträgt. Die Bestimmung des  
Reflektometerwertes und der Density kann sofort erfolgen,  
die Bestimmung der Viskosität des flüssigen Lackes mit  
Hilfe des Rheolabs QC erst am nächsten Tag.

15

Die Ergebnisse der Untersuchungen finden sich in den  
nachfolgenden Tabellen 3 und 4:



Tabelle 4: Test der rheologischen Eigenschaften der UV-Lacke

<b>Rheolab QC</b>	Konz. MM g / 100g Lack	D = 1	D = 10	D = 25	D = 100	D = 250	D = 1000
Beispiel 1	13,0g	1420	419	328	277	260	245
Vergleichsbeispiel 1	15,0g	1820	805	701	613	570	483
Vergleichsbeispiel 2	13,0g	8260	1040	541	280	218	180

Aus Tabelle 4 wird deutlich, dass das erfindungsgemäße Produkt deutliche Vorteile in der Rheologie aufweist und deutlich geringer in der Strukturviskosität ist. Dies ist ein gravierender Vorteil bei der Verarbeitung derartiger Lacke im großtechnischen Verarbeitungsprozess.

**Patentansprüche:**

1. UV-Lack,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er zumindest ein oberflächenmodifiziertes Siliciumdioxid umfasst, wobei zumindest Teile der Siliciumdioxidpartikel mit zumindest einem Organopolysiloxan belegt sind und dass zumindest ein Organopolysiloxan zumindest eine Mehrfachbindung enthält.
2. UV-Lack nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass es sich bei dem Siliciumdioxid um eine gefällte Kieselsäure oder eine pyrogene Kieselsäure oder ein Semigel oder ein Kieselgel, bevorzugt eine gefällte Kieselsäure handelt.
3. UV-Lack nach einem der Ansprüche 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das oberflächenmodifizierte Siliciumdioxid zumindest einen der nachfolgenden physikalisch-chemischen Parameter aufweist:  
  
d<sub>50</sub>: 1 - 50 µm, bevorzugt 1 - 40 µm, besonders bevorzugt 1 - 30 µm, speziell bevorzugt 2 - 20 µm und ganz speziell bevorzugt 3 - 15 µm  
DBP: 100 - 600 g/100g, bevorzugt 150 - 500 g/100g, besonders bevorzugt 200 - 450 g/100g und speziell bevorzugt 250 - 400 g/100g  
C-Gehalt: 1 - 20 Gew. %, bevorzugt 1 - 10 Gew. % und besonders bevorzugt 2 - 8 gew. %.
4. UV-Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das oberflächenmodifizierte Siliciumdioxid die

Transmission eines UV-Lacks, mit einem Brechungsindex von  $n_{D20} = 1.4000$  bis  $1.5000$ , enthaltend 5 Gew. % dieses modifizierten oberflächenmodifizierten Siliciumdioxids, im Vergleich zu einem identischen Lack enthaltend 5 Gew. % einer mit einem Polyethylenwachs behandelten Referenz-Siliciumdioxids, um mindestens 20 % verbessert.

5. UV-Lack nach Anspruche 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Referenz-Siliciumdioxids um ACEMATT® OK 607 handelt.
6. UV-Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Organopolysiloxan zumindest eine Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung und/oder zumindest eine Kohlenstoff-Kohlenstoff Dreifachbindung enthält.
7. UV-Lack nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Organopolysiloxanen um Silikonpolyetheracrylat-Polymere und/oder Silikonpolyethermethacrylat-Polymere, bevorzugt um Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester von hydroxyfunktionellen Siloxanen und/oder polyalkylenmodifizierten Siloxanen handelt.
8. UV-Lack nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Polysiloxan einen Überschuss an Polyether von 5 bis 50 Gew. %, bevorzugt 5 bis 40 gew. %, besonders bevorzugt 10 bis 30 gew. % und ganz besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew. % aufweist.
9. UV-Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 8,

- dadurch gekennzeichnet,  
dass es sich um einen Klarlack oder einen pigmentierten Lack handelt.
10. UV-Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er ein Bindemittel auf Basis reaktiver Monomere bzw. Oligomere, bevorzugt von Acrylaten oder substituierten Acrylaten, besonders bevorzugt Epoxy-, Polyester-, Polyether-, Oligoether- oder Polyurethanacrylate umfasst.
11. UV-Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er 3 bis 30 Gew. %, bevorzugt 5 bis 20 Gew. % und ganz besonders bevorzugt 8 bis 15 Gew. % des organopolysiloxan modifizierten Siliciumdioxids und/oder zumindest eine Komponente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fotoinitiatoren, Verlaufsmittel, Antioxidantien, Pigmente, mikrokristalline Wachse, organische Lösemittel und Wasser, umfasst.
12. Verfahren zur Herstellung von oberflächenmodifizierten Siliciumdioxiden gemäß Definition in einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass ein getrocknetes Siliciumdioxid oder eine Suspension des Siliciumdioxids oder ein Filterkuchen mit zumindest einem Organopolysiloxan enthaltend zumindest eine Mehrfachbindung in Kontakt gebracht wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass es zumindest einen der folgenden Schritte umfasst:  
a) Umsetzen einer Alkalisilikatlösung mit einem Säuerungsmittel, bevorzugt unter alkalischen bis schwach

- sauren Bedingungen,
- b) weitere Zugabe eines Säuerungsmittels zur Einstellung eines pH-Werts von 7 bis 2 unter Erhalt einer Siliciumdioxidsuspension,
  - c) Abfiltrieren des ausgefällten Feststoffs und
  - d) Trocknung des Feststoffs mittels Langzeittrocknung, z.B. Drehrohtrockner oder Tellerrockner, oder mittels Kurzzeittrocknung, z.B. Sprühtrockner, Spinflashtrockner so, dass das Produkt eine Restfeuchte von kleiner 10 % aufweist,
  - e) behandeln des so erhaltenen Siliciumdioxids mit zumindest einem Organopolysiloxan enthaltend zumindest eine Mehrfachbindung.
14. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass 0.5 - 30 Gew.-% eines oberflächenmodifizierenden Polysiloxans gemäß einem der Ansprüche 6 - 8 zugegeben werden.
15. Verfahren gemäß Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass das gemäß Schritt c) abfiltrierte und gegebenenfalls mit deionisiertem Wasser gewaschene Siliciumdioxid mit Wasser oder Schwefelsäure oder einem Gemisch aus Wasser und Schwefelsäure resuspendiert und anschließend das oberflächenmodifizierende Organopolysiloxan gemäß einem der Ansprüche 6 - 8 in die Suspension gegeben und die so erhaltene Suspension getrocknet, bevorzugt sprühgetrocknet wird, besonders bevorzugt so, dass das Produkt eine Restfeuchte kleiner 10 Gew. % aufweist.
16. Verfahren gemäß Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Siliciumdioxid nach Schritt d) mit einem

oberflächenmodifizierenden Organopolysiloxan gemäß einem der Ansprüche 6 - 8 versetzt und innig vermischt wird, bevorzugt für eine Dauer von 0 bis 120 Minuten.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Kieselsäure und das Organopolysiloxan 0 - 2 h weiter gemischt und/oder bei 20 bis 150 °C getempert werden.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Trocknung des oberflächenmodifizierten Siliciumdioxid eine Vermahlung durchgeführt und/oder Partikel mit einem Durchmesser über 50 µm abgetrennt werden.
19. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass ein Siliciumdioxid, bevorzugt ein gefälltes Siliciumdioxid oder ein pyrogenes Siliciumdioxid oder ein Semigel oder ein Kieselgel in einer Mahlapparatur, bevorzugt einer Strahlmühle, gleichzeitig vermahlen und oberflächenmodifiziert wird.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Mahlgas einen Druck von  $\leq 4$  bar(abs) und/oder eine Temperatur von kleiner gleich 180 °C, bevorzugt kleiner 100 °C aufweist.
21. Verfahren zur Herstellung ein UV-Lacks, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Verfahrensschritt gemäß einem der Ansprüche 12 bis 20 umfasst.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass ein organopolysiloxan modifiziertes Siliciumdioxid gemäß Definition in einem der Ansprüche 1 bis 8 bzw. hergestellt nach einem der Ansprüche 12 bis 20 in eine UV-Lackzusammensetzung eingearbeitet wird.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2010/062171

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C01B33/20 C08K9/08 C08F2/48 C09D133/04  
 ADD.

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)  
 C01B C08K C08F C09D

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

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 624 971 A (VAN TAO NGUYEN [FR] ET AL) 25 November 1986 (1986-11-25)  * abstract columns 5-12,15; claims 1-4; table VI	1,2,4-6, 9-13,19, 21,22
X	US 2006/251906 A1 (LIAO WEN P [US] ET AL) 9 November 2006 (2006-11-09)  paragraph [0024]; example 11	1,2,4-6, 9-13,19, 21,22
X	DE 10 2004 029073 A1 (DEGUSSA [DE]) 29 December 2005 (2005-12-29)	1-22
Y	paragraphs [0038] - [0047] * abstract	12-20
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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.
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  15 September 2010	Date of mailing of the international search report  21/09/2010
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Dalet, Pierre
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/062171

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 477 457 A1 (DEGUSSA [DE]) 17 November 2004 (2004-11-17) the whole document -----	12-20
Y	DE 101 38 492 A1 (DEGUSSA [DE]) 13 February 2003 (2003-02-13) the whole document -----	12-20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/062171

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
US 4624971	A	25-11-1986	DE 3263184 D1	30-05-1985	
			WO 8202403 A1	22-07-1982	
			EP 0069133 A1	12-01-1983	
			JP 58500251 T	17-02-1983	
			JP 62021815 B	14-05-1987	
			-----		
US 2006251906	A1	09-11-2006	AU 2006246439 A1	16-11-2006	
			CA 2606621 A1	16-11-2006	
			EP 1899423 A1	19-03-2008	
			JP 2008543984 T	04-12-2008	
			KR 20080008414 A	23-01-2008	
			WO 2006121624 A1	16-11-2006	
-----					
DE 102004029073	A1	29-12-2005	AT 371681 T	15-09-2007	
			AU 2005202578 A1	12-01-2006	
			BR PI0502372 A	07-02-2006	
			CA 2510002 A1	16-12-2005	
			CN 1709986 A	21-12-2005	
			EP 1607421 A1	21-12-2005	
			ES 2292057 T3	01-03-2008	
			JP 2006002152 A	05-01-2006	
			KR 20060048389 A	18-05-2006	
			MX PA05003009 A	20-12-2005	
			US 2005282935 A1	22-12-2005	
			-----		
			EP 1477457	A1	17-11-2004
BR PI0401745 A	18-01-2005				
CN 1608984 A	27-04-2005				
ES 2290625 T3	16-02-2008				
JP 2004339515 A	02-12-2004				
US 2004249049 A1	09-12-2004				
US 2008139756 A1	12-06-2008				
-----					
DE 10138492	A1	13-02-2003	AT 368708 T	15-08-2007	
			BR 0202882 A	03-06-2003	
			CN 1405085 A	26-03-2003	
			EP 1281733 A1	05-02-2003	
			ES 2290216 T3	16-02-2008	
			JP 4440520 B2	24-03-2010	
			JP 2003160327 A	03-06-2003	
			KR 20030012822 A	12-02-2003	
			US 2003162881 A1	28-08-2003	
			-----		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2010/062171

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. C01B33/20 C08K9/08 C08F2/48 C09D133/04 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C01B C08K C08F C09D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 624 971 A (VAN TAO NGUYEN [FR] ET AL) 25. November 1986 (1986-11-25)  * Zusammenfassung Spalten 5-12,15; Ansprüche 1-4; Tabelle VI	1,2,4-6, 9-13,19, 21,22
X	US 2006/251906 A1 (LIAO WEN P [US] ET AL) 9. November 2006 (2006-11-09)  Absatz [0024]; Beispiel 11	1,2,4-6, 9-13,19, 21,22
X	DE 10 2004 029073 A1 (DEGUSSA [DE]) 29. Dezember 2005 (2005-12-29)	1-22
Y	Absätze [0038] - [0047] * Zusammenfassung	12-20
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  15. September 2010		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts  21/09/2010
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Dalet, Pierre

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2010/062171

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 477 457 A1 (DEGUSSA [DE]) 17. November 2004 (2004-11-17) das ganze Dokument -----	12-20
Y	DE 101 38 492 A1 (DEGUSSA [DE]) 13. Februar 2003 (2003-02-13) das ganze Dokument -----	12-20

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

**PCT/EP2010/062171**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4624971 A	25-11-1986	DE 3263184 D1	30-05-1985
		WO 8202403 A1	22-07-1982
		EP 0069133 A1	12-01-1983
		JP 58500251 T	17-02-1983
		JP 62021815 B	14-05-1987
US 2006251906 A1	09-11-2006	AU 2006246439 A1	16-11-2006
		CA 2606621 A1	16-11-2006
		EP 1899423 A1	19-03-2008
		JP 2008543984 T	04-12-2008
		KR 20080008414 A	23-01-2008
		WO 2006121624 A1	16-11-2006
DE 102004029073 A1	29-12-2005	AT 371681 T	15-09-2007
		AU 2005202578 A1	12-01-2006
		BR PI0502372 A	07-02-2006
		CA 2510002 A1	16-12-2005
		CN 1709986 A	21-12-2005
		EP 1607421 A1	21-12-2005
		ES 2292057 T3	01-03-2008
		JP 2006002152 A	05-01-2006
		KR 20060048389 A	18-05-2006
		MX PA05003009 A	20-12-2005
		US 2005282935 A1	22-12-2005
EP 1477457 A1	17-11-2004	AT 368004 T	15-08-2007
		BR PI0401745 A	18-01-2005
		CN 1608984 A	27-04-2005
		ES 2290625 T3	16-02-2008
		JP 2004339515 A	02-12-2004
		US 2004249049 A1	09-12-2004
		US 2008139756 A1	12-06-2008
DE 10138492 A1	13-02-2003	AT 368708 T	15-08-2007
		BR 0202882 A	03-06-2003
		CN 1405085 A	26-03-2003
		EP 1281733 A1	05-02-2003
		ES 2290216 T3	16-02-2008
		JP 4440520 B2	24-03-2010
		JP 2003160327 A	03-06-2003
		KR 20030012822 A	12-02-2003
		US 2003162881 A1	28-08-2003