

(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  
2. Mai 2008 (02.05.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2008/049679 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C09D 7/14 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/059114

(22) Internationales Anmeldedatum:  
31. August 2007 (31.08.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102006050748.7 27. Oktober 2006 (27.10.2006) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): EVONIK DEGUSSA GMBH [DE/DE]; Bennigsen-  
platz 1, 40474 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BARTMANN, Martin  
[DE/DE]; Elper Weg 64, 45657 Recklinghausen (DE).  
BRAND, Thorsten [DE/DE]; Gersthofener Str. 19, 45772  
Marl (DE). CAVALEIRO, Pedro [PT/DE]; Hinden-  
burgstr. 132, 41749 Vierns (DE). HASSKERL, Thomas  
[DE/DE]; Altkönigstr.2, 61476 Kronberg (DE). HAYEN,  
Lothar [DE/DE]; Bündler Str. 7, 44625 Herne (DE).  
KOSCHABEK, René [DE/DE]; Zypressenstr. 9, 68199  
Mannheim (DE). LORTZ, Wolfgang [DE/DE]; Feldstr.9,  
63607 Wächtersbach (DE). MUELLER, Bernd [DE/DE];  
Guido-Heiland-Str. 7, 45768 Marl (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: EVONIK DEGUSSA GMBH;  
Intellectual Property Management, PATENTE und  
MARKEN, Standort Marl, Bau 1042 / PB 15, 45764 Marl  
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,  
CH, 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, PG, PH,  
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV,  
SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,  
TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: FILM-FORMING BINDERS CONTAINING NANOSCALE PARTICLES AND FEATURING ENHANCED  
SCRATCH RESISTANCE AND FLEXIBILITY, PROCESSES FOR THEIR PREPARATION, AND HIGH-TRANSPARENCY  
COATING MATERIALS CONTAINING THEM

(54) Bezeichnung: NANOSKALIGE PARTIKEL ENTHALTENDE LACKBINDEMittel MIT VERBESSERTER KRATZFES-  
TIGKEIT UND FLEXIBILITÄT, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG SOWIE DIESE ENTHALTENDE HOCHTRANS-  
PARENTE LACKE

(57) Abstract: Film-forming binder comprising a matrix based on one polymer or on a plurality of polymers and, on the basis of  
100% by weight of the total binder, a stabilized suspension of nanoscale particles, in an amount of 0.5% to 25% by weight, measured  
as the solids fraction of the suspension, the binder being distinguished by the fact that the suspension of the particles is obtainable  
by a) grinding the particles with addition of a solvent in a high-pressure mill which under a pressure in the range from > 500 -  
approximately 10 000 bar breaks down agglomerates and/or aggregates of the particles into nanoscale fragments; and b) adding one  
or more dispersing additives to stabilize the surface of the ground particles, the dispersing additive(s) being present in an amount of  
1 to 25 parts by weight, based on 100 parts by weight of the particles. Process for preparing the film-forming binder and its use in  
coating materials. Coating materials containing the binder produce transparent coatings with high scratch resistance and flexibility.

(57) Zusammenfassung: Lackbindemittel aufweisend eine Matrix auf Basis eines oder einer Mehrzahl von Polymeren und auf 100  
Gew. -% des gesamten Bindemittels eine stabilisierte Suspension nanoskaliger Partikel, in einer als Feststoff anteil I der Suspension  
gemessenen Menge von 0,5 bis 25 Gew. -%, wobei sich das Bindemittel dadurch auszeichnet, dass die Suspension der Partikel  
erhältlich ist durch a) Vermahlung der Partikel unter Zusatz eines Lösemittels in einer Hochdruckmühle, die unter einem Druck im  
Bereich von > 500 - etwa 10.000 bar Agglomerate und/oder Aggregate der Partikel in nanoskalige Fragmente zerlegt; und b) Zusatz  
eines oder mehrerer Dispergieradditive zur Stabilisierung der Oberfläche der gemahlene Partikel, wobei das (die) Dispergieraddi-  
tiv(e) in einer Menge von 1 bis 25 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Partikel, vorhanden ist (sind). Verfahren zur  
Herstellung des Lackbindemittels und dessen Verwendung in Lacken. Lacke, die das Bindemittel enthalten, ergeben transparente  
Überzüge mit hoher Kratzfestigkeit und Flexibilität.

WO 2008/049679 A1

**Nanoskalige Partikel enthaltende Lackbindemittel mit verbesserter  
Kratzfestigkeit und Flexibilität, Verfahren zu deren Herstellung sowie diese  
enthaltende hochtransparente Lacke**

Polyesterlacke, die zum Beispiel für die Bandblechbeschichtung eingesetzt werden, zeichnen sich durch hohe Flexibilität und moderate Kratzfestigkeit aus. Die Flexibilität wird insbesondere durch den T-Bend-Test, bei dem ein beschichtetes Blech um 180° gebogen wird, nachgewiesen. Mit Isocyanat-gehärteten Polyesterlacken beschichtete Bleche überstehen diesen Test ohne Aufreißen oder Delaminieren der Lackschicht. In der Praxis werden zunehmend kratzfestere Beschichtungen, die jedoch keine oder nur geringe Einbußen in ihrer Flexibilität zeigen, gefordert. Zur Verbesserung der Kratzfestigkeit kann der Vernetzungsgrad erhöht werden, wobei jedoch die Flexibilität deutlich verringert wird. Durch Füllen eines Lacks mit partikulären Füllstoffen gelingt ebenfalls eine Verbesserung der Kratzfestigkeit, jedoch führt diese Maßnahme abhängig von der Teilchengröße der Füllstoffe bei Klarlacken zu einer Trübung, Mattierung und/oder Aufrauung der Lackoberfläche. Das Einbringen von Partikeln in die Lackrezeptur geht auch mit einem Verlust der Dehnbarkeit der Beschichtung einher und äußert sich zum Beispiel durch Glanzverlust oder Mattierungseffekte beim Dehnen oder Biegen lackierter Substrate an den gedehnten Stellen.

Aus EP 1204701B1 ist bekannt, dass gehärtete Beschichtungen mit einer Vielzahl von Teilchen, wobei eine Konzentration der Teilchen innerhalb einer Oberflächenregion der Beschichtung größer ist als eine Konzentration innerhalb des Volumenbereichs, kratzfest sind als unmodifizierte Beschichtungen. Als Nanopartikel werden Organosole mit monodispersen Silica-Partikeln eingesetzt. Diese Lacke zeichnen sich durch spezielle Bindemittel und Härter, die eine Migration der Nanopartikel an die Lackoberfläche herbeiführen, aus. Die Patentinhaberin belegt die Migration der Partikel an die Oberfläche bis an die Phasengrenze zwischen Lack und Luft durch transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen (TEM-Aufnahmen) und führt die experimentell nachgewiesene Verbesserung der Kratzfestigkeit auf die Anreicherung der Nanopartikel an der Oberfläche zurück. Die Patentschrift beschreibt auch eine Ausführungsform in der sich über der mit Partikeln angereicherten Schicht noch eine dünne partikelfreie Bindemittelschicht befindet. Es können sowohl oberflächenmodifizierte als auch unbehandelte Partikel eingesetzt

werden. (Seite 6, Absatz 0047). Wenn unbehandelte Partikel eingesetzt werden, muss der Lack jedoch eine Polysiloxanverbindung enthalten, die zusammen mit den Nanopartikeln die Verbesserung der Kratzfestigkeit bewirkt. Setzt man keine Siloxane ein, so agglomerieren die Partikel und bringen nicht den gewünschten Effekt. (S.33, Zeile 11).

Um die Anreicherung der Nanopartikel an der Lackoberfläche herbeizuführen, wird eine siloxanhaltige Rezeptur eingesetzt, welche die Entmischung von Bindemitteln und Nanopartikeln begünstigt. Als Nanopartikel werden Organosole eingesetzt, die in Kombination mit den Polysiloxanen die Verbesserung der Kratzfestigkeit bewirken. Die erforderliche Siloxanmenge zur Stabilisierung der monodispersen Nanopartikel ist vergleichsweise hoch. Im Beispiel 2A werden 10,3 Gewichtsteile Polysiloxan für 6,7 Gewichtsteile SiO<sub>2</sub> (Werte bezogen auf Feststoff) benötigt. Im Beispiel 1C werden sogar 15,3 Gewichtsteile Polysiloxan für 6,7 Gewichtsteile SiO<sub>2</sub> gebraucht. Organosole werden nach aufwendigen Verfahren über den Sol-Gel-Prozess oder über Lösemittelaustausch und Oberflächenmodifizierung aus Kieselsoleen hergestellt. Die Kosten für Organosole und Polysiloxane sind gemessen an den Lackkosten für großtechnische Produkte sehr hoch und limitieren den Einsatzbereich.

Aus Bauer, Mehnert et al., *Macromol. Mater. Eng.* 2002, 287, 546-552 ist bekannt, dass anorganische Nanopartikel mit Silanen modifiziert werden und in strahlenhärtbaren hochvernetzten Lacken zur Verbesserung der Kratzfestigkeit eingesetzt werden können. Die modifizierten Nanopartikel werden besser mit den Coatings verträglich und können durch reaktive Gruppen an den Lack angekoppelt werden. Setzt man einen tetrafunktionellen Vernetzer ein, so findet man verbesserte Abriebwerte. Mit weichen monofunktionellen Reaktivverdünnern findet man erst bei hohen Füllgraden eine Verbesserung.

DE 10326538 beschreibt abriebfeste Beschichtungen auf Basis oberflächenmodifizierter Nanopartikel und blockierter Isocyanate. Die Beschichtungen haben bei hohem Füllstoffgehalt hervorragende Abriebbeständigkeit. Als Modifizierungsmittel für die Nanoteilchen werden Silane, die protische Gruppen enthalten, oder Precursoren solcher Silane eingesetzt.

DE 19920801 beschreibt eine zweistufige Beschichtung, die sowohl thermisch als auch photochemisch gehärtet wird. Die Beschichtung enthält monodisperse Nanoteilchen vom Typ Highlink OG 103-31. Nachdem die erste partikelfreie Schicht nur partiell gehärtet wurde, wird mit der zweiten partikelhaltigen Schicht beschichtet und anschließend erneut gehärtet. In einer Variante wird anstelle der monodispersen Partikel pyrogene Kieselsäure (Aerosil) eingesetzt. Es gibt jedoch keine genaue Angabe welche Aerosil-Type verwendet wurde.

US 5,853,809 beschreibt ein Nanopartikel-haltiges Coating mit einem carbamatfunktionellen Silicamaterial, das durch Umsetzen von kolloidalem Silica mit einem zuvor hergestellten carbamatfunktionellen Silan gewonnen wird. Die Beschichtungen enthalten sehr hohe Füllstoffgehalte und zeigen beim Verkratzungstest mit einem Crockmeter geringeren prozentualen Glanzverlust als nicht gefüllte Lacke oder Lacke bei denen der Silica-Füllstoff nicht mit dem Kopplungsreagenz umgesetzt wurde.

US 6,916,368 beschreibt aluminiumsilicathaltige Coatings mit weitgehend sphärischen weitgehend unmodifizierten Partikeln und einer verbesserten prozentualen Glanzretention nach Crockmetertest. Die Beschichtungen mit 5 bzw. 40 % Nanofüllstoff sind wegen des Brechungsindexunterschieds in unverkratztem Zustand deutlich trüber als ungefüllte Lacke.

WO 0245129 (Nanophase) beschreibt abriebbeständige Filme mit oberflächenmodifizierten nanokristallinen Partikeln, die durch Abscheidung einer oder mehrere Spezies von Polysiloxanen, bevorzugt Sternpolymeren auf der Partikeloberfläche hergestellt werden. Man erhält abriebbeständige Filme oder Filme mit erhöhter Bleistifthärte, die gegenüber Filmen mit Mikropartikeln bessere Transparenz aufweisen.

WO 03040223 (Nanophase) beschreibt Zusammensetzungen mit einem Gehalt an Micro- und Nanopartikeln. Man findet nicht-lineare Effekte, hat jedoch aufgrund des Gehalts an Micropartikeln keine klar transparenten Filme.

WO 03084871 (Nanophase) beschreibt nichtwässrige Dispersionen mit Nanopartikeln wobei polymere Dispergieradditive mit wiederholenden Einheiten und Ankergruppen, wie z. B. Polyvinylpyrrolidon zur Stabilisierung eingesetzt werden.

WO 0400916A2 (Nanophase) beschreibt langzeitstabile wässrige Dispersionen mit Metalloxid-Nanopartikeln wobei wasserlösliche polymere Dispergieradditive mit pigmentaffinen und wasserlöslichen Gruppen eingesetzt werden. In einigen Fällen können auch cyclische Phosphate eingesetzt werden.

WO 2005119359 (Nanophase) beschreibt kratzfeste Artikel mit einem im Wesentlichen transparenten Überzug wobei eine Dispersion von mehrheitlich nicht-agglomerierten nanokristallinen Primärpartikeln, polymerem Dispergiermittel und oberflächenaktivem Material zum Einsatz kommt (S. 5, 2. Absatz). Ein Gegenstand der genannten Schrift ist die Migration der Nanopartikel an die Phasengrenzfläche und dadurch bedingt die Verwendung geringer Mengen Nanoadditiv zur Erzielung einer erhöhten Kratzfestigkeit. Die im Wesentlichen sphärischen Nanopartikel haben eine nicht-poröse Struktur. Die Stabilisierung und die Migration der Nanopartikel werden wesentlich durch die Natur der verwendeten polymeren Dispergieradditive mit einem Molekulargewicht über 1000 gesteuert.

EP-A-0766997 beschreibt ein Düsenstrahlverfahren zum Zerkleinern von Agglomeraten und Aggregaten nanoskaliger Primärpartikel, bei dem zwei Flüssigkeitsstrahlen mit Drücken bis zu 200 bar in mehreren Durchgängen aufeinander geschossen werden und bei dem die in den Flüssigkeiten dispergierten Partikeln vermahlen werden.

EP 943664B1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung kratzfester Lacke unter Verwendung von nach dem Düsenstrahlverfahren vermahlenden Agglomeraten nanoskaliger Partikel. Gegenstand der Erfindung sind Nanopartikel-haltige transparente Lackbindemittel, die bezogen auf den Lackfestkörper 0,5 bis 25 Gew.-% als Feststoff einarbeitbare primär nanoskalige Teilchen enthalten, hergestellt durch Düsenstrahldispergierung der nanoskaligen Teilchen im Bindemittel. (EP 943664B1, 0016). Es wird offenbart, dass es von Vorteil sein kann, auch oberflächenmodifizierte Teilchen einzusetzen oder z. B. eine Oberflächenmodifizierung nach der

Deagglomeration vorzunehmen. Bevorzugt werden pyrogene Kieselsäuren und besonders bevorzugt oberflächenmodifizierte Typen, die eine hydrophobe Oberfläche aufweisen, eingesetzt. Besonders bevorzugte Harze sind unter anderem Polyesterpolyole. Blockierte Polyisocyanate kommen unter anderen als Härter in Betracht. Die beschriebenen Zusammensetzungen erlauben eine verbesserte Verkratzungsbeständigkeit bei gleich bleibender Transparenz und Glanz. Gegenstand der EP 943664B1 ist auch ein Verfahren zur Herstellung von transparenten Nanopartikel-haltigen Lackbindemitteln, dadurch gekennzeichnet, dass die aus Nanopartikeln und Lackbindemitteln bestehende Zubereitung in mindestens einem Durchgang durch eine Vorrichtung geleitet wird, die mindestens eine Düse oder einen Schlitzspalt aufweist, wobei der Bereich für die Maße und die konstruktive Anordnung angegeben werden (ebda. 0034). Bei der Durchführung des Verfahrens wird ein Druck von 5 bis 50 MPa, bevorzugt 7 bis 30 MPa angewendet. Die erst bei deutlich höheren Mahldrücken auftretenden deutlichen "Destrukturierungs- und Vermahlungseffekte" können jedoch nicht erreicht werden. In EP 943 664 B1 werden den Dispergiermitteln besonders bevorzugt oligomere oder polymere organische Verbindungen, wie z. B. in der Lack- und Beschichtungstechnologie gebräuchliche Harze und Bindemittel als weitere Stoffe zugesetzt. Durch den Zusatz von Harzen und Bindemitteln steigt die Viskosität der Zubereitungen, wodurch die maximal handhabbare Konzentration von nanoskaligen Partikeln limitiert wird. Bei der bevorzugten Verfahrensweise werden die pulverförmigen, primär nanoskaligen Teilchen in die mit Lösungsmitteln auf unter 2000 mPas verdünnte Polyolkomponente in einen Dissolver eingebracht und deagglomert. In den Beispielen werden nur über Flammpyrolyse hergestellte pyrogene Kieselsäuren als nanoskalige Teilchen genannt. Kieselsäuren haben einen geringen Brechungsindex, der nicht so stark von den Brechungsindizes der üblichen Lackharze abweicht. Bei Kieselsäuren fällt ein Gehalt von nicht nanoskaligen Anteilen deshalb nicht so sehr wie bei hochbrechenden Metalloxiden auf.

Unter den in EP 943 664 angegebenen Bedingungen findet nur eine Deagglomeration, jedoch keine Vermahlung statt. Aggregate von nanoskaligen Partikeln können bei Drücken bis zu 50 MPa nicht aufgebrochen werden. Es ist mit dem beschriebenen Verfahren nicht möglich, aggregierte Metalloxidpartikel zu vermahlen.

Obwohl zahlreiche Verfahren zur Formulierung kratzfester Überzüge für verschiedenste Substrate beschrieben werden, besteht ein Bedarf an kratzfesten, abriebfesten und transparenten Beschichtungen, die gegenüber den unmodifizierten nur eingeschränkt kratzfesten Rezepturen keine signifikante Verschlechterung der Eigenschaften aufweisen.

Insbesondere ist die Trübung der Lacke bei den am effektivsten wirksamen Kratzfestadditiven auf Basis hochbrechender Metalloxide, wie vor allem Aluminiumoxid zu hoch für die Anwendung in klar transparenten Klarlacken. Auch die Verwendung geringer Mengen nanokristalliner Primärteilchen (WO 2005119359) ermöglicht nicht die Herstellung klar transparenter Lacke mit einem geringen Hazewert.

Andere Wege zur Erzielung kratzfester Beschichtungen über hohe Nanopartikel-Konzentrationen mit geringbrechenden Pigmenten, wie z. B. Organosilicasolen haben den Nachteil, dass die Überzüge im Vergleich zum unmodifizierten Material deutlich an Flexibilität verlieren. Die Wirkung derartig massiver Eingriffe auf Haftung, Überlackierbarkeit und Langzeiteigenschaften ist kritisch und muss noch untersucht werden.

Für die Praxis ergibt sich daher die Forderung nach einem kratzfesten Lacksystem mit vollständigem oder zumindest weitgehendem Erhalt der wichtigsten Lackeigenschaften. Die gewünschte Verbesserung soll sich in einem breiten Verarbeitungsfenster zeigen und in einem einfach zu handhabenden Lacksystem ermöglicht werden. Die Verwendung großer Siloxanmengen zur Stabilisierung von Nanopartikeln in 2K und 1K-PU-Lacksystemen ist unerwünscht, da Siloxane, wie dem Fachmann bekannt, in hoher Dosierung Haftungsprobleme verursachen und zur Instabilität und Entmischung des flüssigen Lacks führen können. Ein für die Praxis nicht unerheblicher Faktor sind die Kosten des Lacksystems.

Eine Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines mit nanoskaligen Partikeln modifizierten Lackbindemittels für Lacksysteme sowie eines mit nanoskaligen Partikeln modifizierten Lacks und eines Mahlverfahrens für Agglomerate

nanoskaliger anorganischer Partikel, das von preiswerten Rohstoffen ausgeht und im Produktionsmaßstab reproduzierbar durchführbar ist. Da sowohl Siloxane als auch nanoskalige Partikel, wie z. B. Organosole einen erheblichen Kostenfaktor darstellen, sollten sie bereits in geringer Menge eine ausreichende Wirkung herbeiführen oder durch preiswertere Systeme ersetzt werden.

Die bisher bekannten Mahlverfahren zur Herstellung nanoskaliger Partikel, z. B. über Rührwerkskugelmöhlen führen selbst mit harten kleinen Mahlkugeln, z. B. aus Ceroxid oder Zirkonoxid zu einem nicht zu vernachlässigenden Abrieb, der vom Mahlgut nicht entfernt werden kann und die Klarheit und Transparenz der damit hergestellten Beschichtungen stört (siehe auch J. Winkler, Farbe + Lack, 2/2006).

Das in EP 766 997 und EP 943 664 B1 beschriebene Dispergiervfahren arbeitet bei einem Druck von 230 bar bis ggf. 500 bar, der keine Vermahlung ermöglicht. Die in EP 766 997 beschriebene Apparatur mit der angegebenen Geometrie der Mahlkammer und der angegebenen Anordnung der Düsen ist nicht geeignet um bei höherem Druck betrieben zu werden, da die Flüssigkeitsstrahlen die gegenüberliegenden Düsen nach kurzer Betriebszeit zerstören.

In der Patentliteratur werden kratzfeste Beschichtungen beschrieben, die einen hohen Anteil an monodispersen Nanofüllstoffen aufweisen. Beim Einsatz aggregierter Füllstoffe mit zumindest teilweise mikroskaligen Dimensionen gelingt zwar die Erhöhung der Härte, die Transparenz und vor allem die Klarheit gehen jedoch aufgrund der Lichtstreuung stark zurück. Auch Systeme aus Kombinationen nanoskaliger und mikroskaliger Rohstoffe verlieren ihre Transparenz und Klarheit, wenn auch nicht in diesem Maße.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die zuvor geschilderten Probleme im Hinblick auf ein Lackbindemittel gelöst werden können, welches eine Matrix auf Basis eines oder einer Mehrzahl von Polymeren und auf 100 Gew. -% des gesamten Bindemittels eine stabilisierte Suspension nanoskaliger Partikel, in einer als Feststoffanteil der Suspension gemessenen Menge von 0,5 bis 25 Gew. -%, aufweist und sich dadurch auszeichnet, dass die Suspension der Partikel erhältlich ist durch

a) Vermahlung der Partikel unter Zusatz eines Lösemittels in einer Hochdruckmühle,

die unter einem Druck im Bereich von > 500 – etwa 10.000 bar Agglomerate und/oder Aggregate der Partikel in nanoskalige Fragmente zerlegt; und b) Zusatz eines oder mehrerer Dispergieradditive zur Stabilisierung der Oberfläche der gemahlene Partikel, wobei das (die) Dispergieradditiv(e) in einer Menge von 1 bis 25 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Partikel, vorhanden ist (sind).

Die erfindungsgemäßen Lackbindemittel lassen sich auf klassische Weise zu Lacken oder Lacksystemen formulieren. Überraschend wurde nun gefunden, dass nach der Formulierung unter Verwendung des erfindungsgemäßen Lackbindemittels resultierende Lacke bestehend aus

a) einem Harzsystem,  
b) einem Härterssystem,  
c) einem Füllstoffsystem,  
d) gegebenenfalls Lösemitteln und  
e) gegebenenfalls weiteren in Lacken und Beschichtungen üblichen Additiven, wobei zumindest die Bestandteile a) und c) aus dem Lackbindemittel stammen, die Forderung nach transparenten Beschichtungen mit verbesserter Kratzfestigkeit und/oder verbesserter Abriebbeständigkeit erfüllen, wenn die Komponenten aus den im Folgenden beschriebenen Produktsystemen ausgewählt werden und die anorganischen Füllstoffe mittels eines Hochdruckmahlverfahrens als nanoskalige Partikel bereitgestellt werden. Ein geeignetes Hochdruckmahlverfahren arbeitet gemäß den in DE 10360766 vom 23.12.2003, "Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Dispersionen" oder DE 102 04 470 C1 vom 5.02.2002 (US 6,991,190) "Verfahren zur Herstellung von Dispersionen" beschriebenen Verfahrensweisen.

Eine Besonderheit des erfindungsgemäßen Lackbindemittels / Lacksystems besteht im Einsatz von auf besondere Weise erhaltenen nanoskaligen Partikeln, die zweckmäßig in stabilisierter Suspension vorliegend eingesetzt werden. Der Begriff „nanoskalige Partikel“ bezieht sich auf solche Partikel, deren Größe als Aggregate von Primärpartikeln bestimmt auf einer Skala im Nanometerbereich, das ist der Bereich von 1,0 bis etwa 500 nm liegt. Es handelt sich bei der Größenangabe der Primärpartikelaggregate um die mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  bestimmt mittels Horiba LA 920 Partikelgrößenanalysator. Die nanoskaligen Partikelaggregate

(Primärpartikelaggregate) können sich in erfindungsgemäßen Lacksystemen nicht zu größeren Gebilden zusammenballen (agglomerieren / Agglomerate bilden).

Im Sinne der Erfindung sind Lackbindemittel von besonderem Interesse, bei welchen die in stabilisierter Suspension vorliegenden nanoskaligen Partikel eine mittlere Partikelgröße  $d_{50}$  im Bereich von 0,05 bis 10  $\mu\text{m}$  haben bestimmt mittels Lichtstreuung nach Mie. Ganz besonders bevorzugt sind solche Lackbindemittel, die sich dadurch auszeichnen, dass die nanoskaligen Partikel einen  $d_{50}$  Wert im Bereich von 0,05 bis 0,5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,1 bis 0,5  $\mu\text{m}$  aufweisen. Wie bereits gesagt ist zwischen der Größe der primären Partikel, der Größe der Primärpartikelaggregate („nanoskalig“) und der Größe der Partikelaggregate in stabilisierter Suspension/Dispersion zu unterscheiden.

Eine besondere Ausführungsform des Lackbindemittels der Erfindung kennzeichnet sich dadurch, dass die nanoskaligen Partikel aus Primärpartikeln bestehen, die globulär sind, eine Größe im Bereich von 5 bis 30 nm aufweisen, und eine Fraktalität  $< 3$  haben, gemessen durch  $\text{N}_2$ -Adsorption im Druckbereich  $p/p_0$  von 0,5 bis 0,8.

Partikel mit den vorgenannten Eigenschaften können aus einer ganzen Reihe von Stoffgruppen rekrutiert werden. Interessante Lackbindemittel weisen nanoskalige Partikel auf, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus oxidischen, nitridischen und carbidischen Metall- und Halbmetallverbindungen sowie Mischungen von zwei oder mehreren der vorstehenden Substanzen. In diesem Zusammenhang sind Lackbindemittel besonders bevorzugt, bei denen die nanoskaligen Partikel ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus alpha-Aluminiumoxid, gamma-Aluminiumoxid, delta-Aluminiumoxid, theta-Aluminiumoxid, Zirkondioxid, Yttrium-dotiertem Zirkondioxid, Titandioxid, Rutil, Anatas, Brookit, Siliciumdioxid, Antimonoxid, Zinkoxid, Ceroxid, Eisenoxide, Palladiumdioxid, Indiumzinnoxid, Antimonzinnoxid, Verbindungen vom Spinelltyp, Aluminiumspinelle, Eisenspinelle, Chromspinelle, Titanspinelle, Cobaltspinelle, keramische Partikel, Bornitrid, Borcarbid, Siliciumcarbid, Siliciumnitrid, Mischverbindungen und Mischoxide aus den oben genannten Elementen sowie Mischungen, die zwei oder mehr der vorstehenden Substanzen aufweisen.

Von besonderem Interesse für die im erfindungsgemäßen Lackbindemittel einzusetzenden Partikel sind deren Oberflächen. So zeichnet sich eine zweckmäßige Ausführungsform des Lackbindemittels der Erfindung dadurch aus, dass die Oberfläche der nanoskaligen Partikel durch Nachoxidation, Adsorption, Reaktionen an der Oberfläche oder Komplexbildung von beziehungsweise mit anorganischen und/oder organischen Reagenzien modifiziert ist. Hierdurch lassen sich überraschend positive Eigenschaften bei den fertigen Lacken erzielen.

In diesem Zusammenhang sind solche Modifikationen des Lackbindemittels besonders bevorzugt, bei denen die Oberfläche der nanoskaligen Partikel mit zwei oder mehr voneinander verschiedenen Arten funktioneller Gruppen modifiziert ist. Hierdurch wird eine Stabilisierung der Suspension der Partikel in jedem Stadium der Verarbeitung unterstützt.

Den Lackbindemitteln der Erfindung werden Dispergieradditive zur Stabilisierung der Suspension der nanoskaligen Primärpartikelaggregate zugesetzt. Es kommt eine Reihe von Additiven für diesen Zweck in Frage. Besonders bevorzugte Lackbindemittel der Erfindung sind dadurch gekennzeichnet, dass das zugesetzte Dispergieradditiv ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

- a) Alkyltrialkoxysilane der allgemeinen Formel  $R-Si-O-R'_3$ , wobei R ein aliphatischer oder gemischt aliphatisch/aromatischer Rest sein kann und Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe N, O, S, Cl enthalten sein können, die auch die Hauptkette unterbrechen können; und wobei R' ein aliphatischer Rest ist;
- b) Hexamethyldisilazan und seine Derivate;
- c) Silikonbasierten Verbindungen mit einer Hauptkette aus  $[SiR_2-O]$ -Bausteinen und davon abweichenden Endgruppen sowie  $[SiRR'-O]$ -Bausteinen bei denen R' für einen auf die Hauptkette aufgepfropften aliphatischen Rest steht;
- d) Vinylischen Homo- oder Copolymeren oder Oligomeren mit funktionellen Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cl,  $CO_2R$  mit  $R = H$ , Aryl oder Alkyl mit optional weiteren funktionellen Gruppen; OH,  $NH_2$ ,  $NR_2$ , wobei R ein Wasserstoff, aliphatischer und/oder aromatischer Rest sein kann, der weitere Heteroatome enthalten kann;  $C=ONR_2$ , wobei R ein Wasserstoff, aliphatischer und/oder aromatischer Rest sein kann, der weitere Heteroatome enthalten kann;

- e) Blockcopolymeren mit einem Gehalt an polaren protischen oder polaren aprotischen funktionellen Gruppen in mindestens einem der Blöcke;
- f) Polykondensaten, wie z. B. Polyestern und Polyamiden;
- g) Verbindungen der allgemeinen Formel  $R-(CH_2-CH_2-X)_n-R'$ , wobei R und R' für ggf. funktionell substituierte aliphatische und/oder aromatische Reste, X für O, NR mit R = H, Alkyl steht;
- h) Hyperverzweigten Oligomeren oder Polymeren wie z. B. Polyimine mit darauf aufgepfropften Polyether- und/oder Polyesterseitenketten, hyperverzweigten Polyglycerinen;
- i) Sternpolymeren;
- j) Verbindungen mit einer Polyethyleniminhauptkette und darauf aufgepfropften Seitenketten, ausgewählt aus der Gruppe: Polyether, Polyester;
- k) phosphorhaltigen Oligomeren, wie z. B. tego dispers 655; und Mischungen enthaltend wenigstens eine der Verbindungen a) bis k).

Auch bestimmte Kombinationen aus Partikelmaterial und Dispergieradditiv können besonders zweckmäßige Lackbindemittel ergeben. Eine spezielle Ausführungsform des erfindungsgemäßen Lackbindemittels umfasst als nanoskalige Partikel Aluminiumoxid und als Dispergieradditiv phosphorhaltige Oligomere. Hierbei ist als phosphathaltiges Oligomer tego dispers 655 ganz besonders bevorzugt.

Neben dem Mahlvorgang in einer Hochdruckmühle können weitere Behandlungsschritte vorgeschaltet/nachgeschaltet sein. Ein besonderes Lackbindemittel der Erfindung ist daher dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension der Partikel erhältlich ist, indem man vor dem Schritt der Vermahlung in einer Hochenergiemühle eine Vordispergierung der Partikel in einer flüssigen Phase in einem Rotor-Stator-Durchlauf-Aggregat vornimmt. Dies führt zu einer weiteren unerwarteten Verbesserung der Stabilität der Suspension.

Der Vermahlvorgang kann auch durch weitere Maßnahmen unterstützt werden. So ist die Zugabe eines Lösungsmittels essentiell. Eine zweckmäßige Variante des erfindungsgemäßen Lackbindemittels ist nun dadurch gekennzeichnet, dass das zur Vermahlung zugesetzte Lösemittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen und cycloaliphatischen Verbindungen, aromatischen und substituierten

aromatischen Verbindungen, in Lacken einsetzbaren Erdöl- und Benzinfraktionen, Estern, Lactonen, Ethern, Glykolethern, Ketonen, Alkoholen, Mischungen aus zwei oder mehr der vorstehend genannten Verbindungen und Mischungen, die wenigstens eine Verbindung der vorstehend genannten Substanzen umfassen.

Sehr günstig für die Lackbindemittel der Erfindung ist es auch, wenn das Lösemittel eine Kombination von Lösemitteln unterschiedlicher Siedepunkte und/oder Verdunstungszahl und/oder unterschiedlicher Polarität umfasst. Besondere Ausführungsformen sind dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzte Lösemittelkombination Solvesso 150 / Butylglykol und/oder Solvesso 150 / Methoxypropylacetat und/oder Solvesso 150 / Dibasisches Estergemisch DBE und/oder Lösemittelkombinationen mit Xylol oder Butylacetat umfasst.

Auch im Hinblick auf das als Matrix fungierende Harz bestehen beim Lackbindemittel der Erfindung weite Variationsmöglichkeiten. Zweckmäßige Ausgestaltungen sind dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus organischen Oligomeren mit freien Hydroxylgruppen, die für eine Reaktion mit einem Härter zur Verfügung stehen, organischen Polymeren mit freien Hydroxylgruppen, die für eine Härtingsreaktion geeignet sind, Kombinationen von vorstehend genannten Oligomeren und Polymeren sowie Mischungen, die Oligomere und/oder Polymere mit freien Hydroxylgruppen aufweisen, die für eine Reaktion mit einem Härter zur Verfügung stehen.

Weiterhin bevorzugte Lackbindemittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix Polyacrylat-, Polyester-, Polycaprolacton-, Polyether-, Polycarbonat-, Polyurethanpolyol-Harze, beliebige Mischungen der vorstehenden Substanzen, oder Mischungen umfasst, die wenigstens eine der vorstehenden polymeren Substanzen aufweisen. Hiervon sind Lackbindemittel ganz besonders zweckmäßig, bei denen die Matrix Polyesterharze und/oder Polyacrylatharze umfasst.

Die Lackbindemittel der Erfindung weisen eine hohe Transparenz auf und ermöglichen hoch transparente Überzüge. Bevorzugt weisen die Lackbindemittel eine hohe Transparenz von mehr als 70 % Transmission, besonders bevorzugt mehr

als 85 % Transmission, noch mehr bevorzugt von mehr als 88 % auf.

Die Erfindung bezieht sich auch auf ein Verfahren zur Herstellung von Lackbindemitteln, bei welchem Verfahren man

- i) eine Matrix auf Basis eines oder einer Mehrzahl von Polymeren bereitstellt;
  - ii) die bereitgestellte Matrix mit einer stabilisierten Suspension nanoskaliger Partikel mischt; und
  - iii) gegebenenfalls zur Mischung aus ii) weitere übliche Additive hinzufügt;
- wobei auf 100 Gew. -% des gesamten Bindemittels, nanoskalige Partikel in einer als Feststoffanteil der Suspension gemessenen Menge von 0,5 bis 25 Gew. -%, eingearbeitet werden;

wobei sich das Verfahren dadurch auszeichnet, dass die Suspension der Partikel erhältlich ist durch

- a) Vermahlung der Partikel unter Zusatz eines Lösemittels in einer Hochdruckmühle, die unter einem Druck im Bereich von > 500 – etwa 10.000 bar Agglomerate und/oder Aggregate der Partikel in nanoskalige Fragmente zerlegt; und
- b) Zusatz eines oder mehrerer Dispergieradditive zur Stabilisierung der Oberfläche der gemahlenden Partikel, wobei das (die) Dispergieradditiv(e) in einer Menge von 1 bis 25 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Partikel, vorhanden ist (sind).

Die Lackbindemittel der Erfindung sowie nach dem Verfahren der Erfindung erhältliche Lackbindemittel lassen sich äußerst zweckmäßig zusammen mit aliphatischen Polyisocyanaten in Zweikomponenten-Klarlacken verwenden. Eine weitere bevorzugte Verwendung der Lackbindemittel bezieht sich auf die Kombination mit Härtern, die mit Hydroxylgruppen zur Reaktion gebracht werden können, zur Herstellung von Überzügen und Beschichtungen. Hierbei ist die Verwendung in Kombination mit Härtern ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyisocyanaten, verkappten Polyisocyanaten, Isocyanatprepolymeren, Melaminen, Silanen, silylgruppenhaltigen Verbindungen, Mischungen von einer oder mehreren der vorstehenden Verbindungen sowie Mischungen, die wenigstens eine der vorstehenden Verbindungen umfassen, besonders bevorzugt.

Zur Erfindung gehört auch ein Lack aufweisend ein Lackbindemittel wie hierin beschrieben. Ebenso gehören zur Erfindung lackierte Gegenstände aufweisend einen Überzug aus einem gehärteten Lack, der ein Lackbindemittel wie hierin beschrieben enthält/enthält.

Nachfolgend wird die Erfindung an Hand der Beschreibung der einzelnen Komponenten / Verfahrensschritte näher erläutert:

Die erfindungsgemäßen Lacke bestehen aus:

- a) einem oligomeren oder polymeren Harz oder einer Mischung oligomerer und/oder polymerer Harze, die für die Lackhärtung nutzbare funktionelle Gruppen enthalten können,
- b) einem Härtersystem, das selbst oligomere Bestandteile enthalten kann
- c) einem Füllstoffsystem, das im Wesentlichen aus einem nanoskaligen partikulären Füllstoff oder einer Mischung von im Wesentlichen nanoskaligen partikulären Füllstoffen besteht, wobei die Füllstoffe ausgewählt werden aus der Gruppe anorganischer amorpher oder kristalliner Materialien oder an der Oberfläche organisch modifizierter anorganischer Materialien und wobei der Füllstoff oder die Mischung der Füllstoffe in einem Lösemittel vermahlen werden und zur Vermahlung eine Hochdruckmühle eingesetzt wird, die unter sehr hohem Druck Agglomerate und/oder Aggregate des Füllstoffs in nanoskalige Fragmente zerlegen kann und die Reaggregation bzw. Reagglomeration der Partikel durch Stabilisierung der Partikeloberfläche mit Silanen und/oder phosphorhaltigen Verbindungen; Silanen und/oder oligomeren Dispergieradditiven; oder Kombinationen phosphorhaltiger Verbindungen mit oligomeren Dispergieradditiven verhindert wird.
- d) optional einem Lösemittel oder einer Kombination von Lösemitteln und
- e) weiteren in Lacken und Beschichtungen üblichen Additiven, ausgewählt aus der Gruppe der Verlaufhilfsmittel, Netzmittel, Dispergiermittel, Antioxidantien, Härtungskatalysatoren, Trocknungsmittel, Reaktivverdünner, Pigmente, Trennmittel, Slipadditive, Haftungsvermittler, Silane, Phosphorverbindungen, Alkylphosphonate.

Das erfindungsgemäße Lacksystem zeichnet sich ferner dadurch aus, dass die zur Oberflächenstabilisierung eingesetzten Silane, Phosphorverbindungen bzw. oligomeren Dispergieradditive ausgewählt werden aus der Gruppe der

- a) Alkyltrialkoxysilane der allgemeinen Formel  $R-Si-O-R'_3$ , wobei R ein aliphatischer oder gemischt aliphatisch/aromatischer Rest sein kann und Heteroatome enthalten sein können, ausgewählt aus der Gruppe N, O, S, Cl, die auch die Hauptkette unterbrechen können; und wobei R' ein aliphatischer Rest ist.
- b) Hexamethyldisilazan.
- c) Silikonbasierte Dispergieradditive mit einer Hauptkette aus  $[SiR_2-O]$ -Bausteinen und davon abweichenden Endgruppen sowie  $[SiRR'-O]$ -Bausteinen bei denen R' für einen auf die Hauptkette aufgepfropften aliphatischen Rest steht.
- d) Vinylischen Homo- oder Copolymeren oder Oligomeren mit funktionellen Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe, Cl,  $CO_2R$  mit  $R = H$ , Aryl oder Alkyl mit optional weiteren funktionellen Gruppen; OH,  $NH_2$ ,  $NR_2$ , wobei R ein Wasserstoff, aliphatischer und/oder aromatischer Rest sein kann, der weitere Heteroatome enthalten kann;  $C=ONR_2$ , wobei R ein Wasserstoff, aliphatischer und/oder aromatischer Rest sein kann, der weitere Heteroatome enthalten kann.
- e) Blockcopolymeren mit einem Gehalt an polaren protischen oder polaren aprotischen funktionellen Gruppen in mindestens einem der Blöcke
- f) Polykondensaten, wie z. B. Polyestern und Polyamiden
- g) Verbindungen der allgemeinen Formel  $R-(CH_2-CH_2-X)_n-R'$ , wobei R und R' für ggf. funktionell substituierte aliphatische und/oder aromatische Reste, X für O, NR mit  $R = H$ , Alkyl steht.
- h) Hyperverzweigten Oligomeren oder Polymeren
- i) Sternpolymeren
- j) Verbindungen mit einer Polyethyleniminhauptkette und darauf aufgepfropften Seitenketten, ausgewählt aus der Gruppe: Polyether, Polyester.
- k) phosphorhaltigen Oligomeren, wie z. B. tego dispers 655

Wesentlich für die Erfindung ist die Vermahlung der nanoskaligen Füllstoffe die unter sehr hohem Druck erfolgt, so dass bereits Partikel-Aggregate, die unter üblichen Dispergierprozessen nicht zerstört werden, in ihre Bestandteile zerlegt werden können.

### Beschreibung des erfindungsgemäßen Vermahlungssystems

Als besonders geeignet hat sich ein Verfahren erwiesen, bei dem man die Dispergierung zunächst mit einem Energieeintrag von weniger als  $1000 \text{ kJ/m}^3$  unter Bildung einer Vordispersion durchführt (z.B. Dissolver oder Rotor-Stator-Maschinen), die Vordispersion in mindestens zwei Teilströme aufteilt, diese Teilströme in einer Hochenergiemühle unter einem Druck von mindestens 500 bar setzt, über eine Düse entspannt und in einem gas- oder flüssigkeitsgefüllten Reaktionsraum aufeinandertreffen lässt und gegebenenfalls die Hochenergievermahlung ein oder mehrere Male wiederholt.

Durch die Anwesenheit geeigneter oberflächenaktiver Substanzen in der Dispersionslösung, ausgewählt aus den Gruppen a) bis j) werden die neu geschaffenen Oberflächen stabilisiert und eine Reaggregation bzw. Reagglomeration der Partikel verhindert.

### Beschreibung des Lacksystems:

Das Lacksystem besteht aus:

- einem Harz oder einer Mischung von Harzen
- einem Lösemittel oder einer Mischung von Lösemitteln
- einem Härter oder einer Mischung von Härttern
- Additiven
- nanopartikulären Füllstoffen sowie
- weiteren in Lacken üblichen Komponenten

Die Komponenten des Lacksystems werden zur Erläuterung der Erfindung beschrieben:

Erfindungsgemäße Harze sind organische Polymere mit freien Hydroxylgruppen, die für eine Reaktion mit einem Härter verfügbar sind; z. B. Polyesterharze und Polyacrylate.

Gesättigte Polyesterharze werden meist durch Kondensation von gesättigten Polycarbonsäuren, wie z. B. Dicarbonsäuren, oder deren Anhydriden oder anderen veresterbaren Derivaten mit Polyolen, z. B. Diolen oder Triolen hergestellt. Ihre Eigenschaften hängen weitgehend von Art und Mengenverhältnissen der Ausgangsstoffe ab.

Beispiele für geeignete Säuren oder Säurederivate zur Herstellung der Polyester sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Bernsteinsäure, Sebazinsäure, Methyltetrahydrophthalsäure, Methylhexahydrophthalsäure, Pyromellitsäure, Dimerfettsäuren, und/oder Trimellitsäure, deren Säureanhydride und/oder niedrige Alkylester wie z. B. Methylester.

Beispiele für geeignete Polyole sind: Ethylenglykol, 1,2- Propandiol, 1,3-Propandiol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butylethylpropandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 1,5-Pentandiol, Cyclohexandimethanol, Glycerin, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 1,2,6-Trihydroxyhexaerythrit, Trishydroxyethylisocyanurat, Pentaerythrit, Sorbit, Mannit, Xylit, 1,4-Benzylidimethanol, 1,4-Benzylidiethanol, 2,4-Dimethyl-2-ethylhexan-1,3-diol, Dicidol

Die erfindungswesentlichen Polyester werden nach bekannten Verfahren (siehe Dr. P. Oldring, Resins for Surface Coatings, Volume III, veröffentlicht von Sita Technology, 203 Gardiness House, Bromhill Road, London SW 184JQ, England 1987) durch Kondensation hergestellt.

Die erfindungsgemäßen gesättigten Polyester können eine Säurezahl zwischen 0 und 10 mg KOH/g, vorzugsweise 0 bis 5 mg KOH/g und besonders bevorzugt 0 bis 3 mg KOH/g;  
eine Hydroxylzahl zwischen 3 und 80 mg KOH/g, vorzugsweise 10 bis 50 mg KOH/g und besonders bevorzugt 15 bis 30 mg KOH/g.

Die zahlengemittelten Molekulargewichte  $M_n$  der linearen oder verzweigten, vorzugsweise linear oder schwach verzweigten Polyester liegen zwischen 2000 und

20.000; die Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>) zwischen -20 °C und +60 °C, vorzugsweise zwischen -10 °C und +40 °C,

#### Das Härtersystem

Als Härterkomponenten können Verbindungen, die mit Hydroxylgruppen zur Reaktion gebracht werden können, eingesetzt werden. Geeignete Verbindungen sind Polyisocyanate, verkappte Polyisocyanate, Isocyanatprepolymere, Melamine, Silane und silylgruppenhaltige Verbindungen, weitere Verbindungen, die bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, ggf. unter Zuhilfenahme eines Katalysators mit Hydroxylgruppen eine Reaktion unter Kettenverlängerung oder Vernetzung eingehen.

Geeignete Verbindungen werden z. B. in: Bodo Müller / Ulrich Poth: Lackformulierung und Lackrezeptur, Vincentz-Verlag Hannover, 2003, Teil II, Kapitel 2: Einbrennlacke und in der darin zitierten Literatur angegeben.

#### Beschreibung des Füllstoffsystems:

Das Füllstoffsystem, das im Wesentlichen aus einem nanoskaligen partikulären Füllstoff oder einer Mischung von im Wesentlichen nanoskaligen partikulären Füllstoffen besteht, wobei die Füllstoffe ausgewählt werden aus der Gruppe anorganischer amorpher oder kristalliner Materialien oder an der Oberfläche organisch modifizierter anorganischer Materialien ist eine wesentliche Komponente der erfindungsgemäßen Lacke und Beschichtungen und wird durch sorgfältige Dispergierung und/oder Vermahlung in Kombination mit geeigneten oberflächenaktiven Komponenten in nanoskaliger Form zur Verfügung gestellt.

#### Auswahl geeigneter Partikel:

Geeignet sind anorganische Partikel einer bestimmten Größe und einer bestimmten Struktur. Erreicht wird dies, indem man den Polymeren keramische Partikel mit nicht-kugeligter Morphologie zusetzt. Diese Partikel können aus Aggregaten von globulären Primärteilchen (Größe der Primärteilchen: 5 bis 30 nm) bestehen, die zur Erreichung

der hohen Oberfläche eine Fraktalität von kleiner 3, bevorzugt kleiner 2,8 besonders bevorzugt kleiner 2,5 aufweisen. Die Fraktalität wird nach der in der DE1976840 beschriebenen Methode durch N<sub>2</sub>-Adsorption im Druckbereich  $p/p_0$  von 0,5 bis 0,8 bestimmt. Die Auswertung der Messergebnisse erfolgt nach der fraktalen BET-Theorie für die Mehrladungsadsorption nach dem von Pfeifer, Obert und Cole angegebenen Verfahren (Proc. R. Soc. London, A423, 169 (1989)).

Die Partikel werden in einer Weise zugesetzt, dass eine einmal eingestellte Partikelverteilung, nur solche Veränderungen erfährt, die die gewünschte Verbesserung des Eigenschaftsprofils nur unwesentlich verändert.

Die Füllmengen variieren dabei von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Festharz.

Ein geeignetes Herstellungsverfahren für Partikel mit fraktalen Strukturen ist das Flammpyrolyseverfahren der Degussa AG zur Herstellung von pyrogenen Oxiden. Fraktale Strukturen können z. B. durch Aggregation sphärischer, ellipsoider, kristalliner oder unregelmäßig geformter Partikel beim Herstellungsprozess, zum Beispiel bei der Flammpyrolyse in einer heißen Flamme oder unmittelbar hinter der heißen Flamme gebildet werden. Partikel mit fraktaler Struktur können z. B. aus Aggregaten von mindesten zwei und bis zu mehreren hundert sphärischen, ellipsoiden, kristallinen oder unregelmäßig geformten Primärpartikeln bestehen. Es sind jedoch auch Partikel mit fraktalen Strukturen, die nach einem anderen Verfahren hergestellt worden sind, geeignet. Beispiele für weitere geeignete Verfahren sind Fällungsverfahren, hydrothermale Verfahren oder Plasmaverfahren.

Die erfindungsgemäßen Partikel werden durch Oberflächenmodifizierung mit der Polymermatrix kompatibel gemacht. Der Begriff Oberflächenmodifizierung umfasst Nachoxidation, Adsorption, Reaktionen an der Oberfläche oder Komplexbildung von beziehungsweise mit anorganischen und/oder organischen Reagenzien.

In einer besonderen Ausführungsform sind dabei die Partikel so modifiziert, dass diese funktionelle Gruppen tragen, die eine positive Wechselwirkung vom Typ van der Waals und/oder Wasserstoffbrückenbindung und/oder elektrostatische Bindung

und/oder ionische Bindung und/oder koordinative Bindung und/oder kovalente Bindung, zwischen dem Partikel und dem Polymeren ermöglichen.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform enthalten die Partikel mindestens zwei, besonders bevorzugt mindestens drei funktionelle Gruppen unterschiedlicher Reaktivität, um in allen Phasen des Herstellungs- und Verarbeitungsprozesses eine gute Anbindung der Partikel an die Polymermatrix zu erreichen.

Allgemein sind oxidische, nitridische und carbidische Metall und Halbmetallverbindungen, bevorzugt:

Aluminiumoxid (alpha, beta, delta, theta), Zirkondioxid, yttriumdotiertes Zirkondioxid, Titandioxid, (Rutil, Anatas und Brookit), Siliciumdioxid, Antimonoxid, Zinkoxid, Ceroxid, Eisenoxide, Palladiumdioxid, Mischoxide aus den oben genannten Elementen. Weiterhin Indiumzinnoxid, Antimonzinnoxid. Weiterhin Materialien vom Spinelltyp, wie Aluminium-, Eisen-, Chrom-, Titan- und Cobaltspinelle. Außerdem folgende keramische Partikel wie Bornitrid, Borcarbid, Siliciumcarbid, Siliciumnitrid. Die oxidischen Partikel weisen je nach gewähltem Herstellungsverfahren außer den oxidischen Gruppen auch noch freie Hydroxylgruppen in unterschiedlichen Mengenanteilen auf. Die Hydroxylgruppen können bei einer folgenden Oberflächenmodifizierung bevorzugt zur Reaktion gebracht werden.

Die Partikel werden in einer bevorzugten Ausführungsform oberflächenmodifiziert, um eine Anpassung an die Polymermatrix zu gewährleisten. Die Oberflächenmodifizierung kann in mehreren Stufen erfolgen und bereits bei der Synthese erfolgen. Ein bevorzugtes Verfahren ist die Nachoxidation wobei die Anzahl der Hydroxylgruppen an der Oberfläche vermindert werden kann. Durch diese Modifizierung erhält man Partikel mit reduziertem Aggregationsverhalten, die sich durch gute Dispergierbarkeit auszeichnen.

In einer Ausführungsform der Erfindung werden die Partikel nur in einem Schritt oberflächenmodifiziert.

Besonders bevorzugt ist die Oberflächenmodifizierung mit zwei oder mehr verschiedenen funktionellen Gruppen. Die erste Oberflächenmodifizierung der

Partikel kann im Anschluss an die Partikelsynthese z. B. durch Umsetzung der pyrogenen Oxide mit reaktiven niedermolekularen; funktionellen oligomeren oder reaktiven oligomeren Substanzen erfolgen. Beispiele für geeignete Modifizierungsmittel sind siliziumhaltige Verbindungen, wie z. B. Silane, substituierte Silane, Silikonöl, Hexamethyldisilazan, Alkyltrialkoxysilane, Alkyltrihalogensilane, Dialkyldialkoxysilane, Dialkyldihalogensilane, Trialkylalkoxysilane, Trialkylhalogensilane, Glycidylxypropyltrialkoxysilane, Aminopropyltrialkoxysilane, Methacryloxypropyltrialkoxysilane, per- und teilfluorierte Alkyltrialkoxysilane, Silane mit weiteren funktionellen Gruppen.

Weitere geeignete Verbindungen sind phosphorhaltige Substanzen, wie z. B. organisch modifizierte Phosphate, Phosphonate, Di- oder Polyphosphorverbindungen, Alkylphosphonate, Phosphorverbindungen mit gemischten organischen Resten, Mischungen von Phosphorverbindungen oder Oligomere und Polymere mit phosphathaltigen Resten, wie z. B. tego dispers 655 von Degussa, Essen. Phosphorverbindungen sind besonders wirksam zur Oberflächenmodifizierung von Aluminiumoxiden geeignet, können aber auch auf anderen pyrogenen Oxiden eingesetzt werden. Zur erfindungsgemäßen Oberflächenmodifizierung von Aluminiumoxid reicht meistens ein Modifizierungsschritt aus. In einer bevorzugten Ausführungsform werden Aluminiumoxidpartikel in einem Verfahrensschritt mit mehreren Modifizierungsmitteln oberflächenmodifiziert.

In einer Ausführungsform werden Dispergiermittel für die Modifizierung eingesetzt. In einer besonderen Ausführungsform werden Dispergiermittel für die zweite Modifizierung eingesetzt. Unter Dispergiermittel sind Mittel zu verstehen, welche das Dispergieren von Partikeln in einem Dispersionsmittel, der flüssigen Phase einer Dispersion, durch Herabsetzen der Grenzflächenspannung erleichtern. Die Eigenschaft des Dispergiermittels, durch Herabsetzen der Grenzflächenspannung zwischen der festen und flüssigen Phase das Dispergieren der Partikel zu erleichtern, zeigt sich, wenn die erfindungsgemäßen Partikel in einer organischen Flüssigkeit in eine Dispersion überführt werden. Die Dispergiermittel unterstützen das Aufbrechen von Agglomeraten, benetzen bzw. belegen als oberflächenaktive Materialien die

Oberfläche der zu dispergierenden Partikel und stabilisieren diese gegen eine unerwünschte Reagglomeration.

Die optionale zweite Funktionalisierung der Partikel kann zusammen mit der ersten Funktionalisierung, im Anschluss an die erste Funktionalisierung oder bevorzugt vor, bei oder nach dem Dispergierprozess, vor, bei oder nach dem erfindungsgemäßen Mahlprozess erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die für die zweite Oberflächenmodifizierung erforderlichen Substanzen vor dem Dispergierprozess zu einer lösemittelhaltigen Dispersion der nanoskaligen Füllstoffe bzw. ihrer Precursoren oder zu einer bindemittelhaltigen Dispersion der Füllstoffe bzw. Precursoren in organischen Lösemitteln zugesetzt.

Die Modifizierungsmittel für die zweite Oberflächenmodifizierung können mit denen der ersten Modifizierung identisch oder davon verschieden sein. Geeignete Modifizierungsmittel für die zweite Modifizierung sind die bei der ersten Modifizierung genannten Siliziumverbindungen, Phosphorverbindungen und darüber hinaus oligomere Dispergierhilfsmittel mit geeigneten funktionellen Gruppen. Die Auswahl der funktionellen Gruppen hat so zu erfolgen, dass diese nicht oder nur in untergeordnetem Maße in den Härtingsprozess eingreifen. Abgesehen von der chemischen Natur der funktionellen Gruppen spielt daher auch die Zugänglichkeit und Lage im Molekül eine Rolle. Bevorzugte oligomere Dispergierhilfsmittel enthalten aprotische polare Gruppen, besonders bevorzugt Ether-, Ester- und Amidgruppen. Protische oder ionische funktionelle Gruppen erweisen sich günstig für den Dispergierprozess, können jedoch ggf. mit dem Härtingssystem reagieren. Im Falle der Isocyanathärtung ist der Gehalt an protischen oder ionischen funktionellen Gruppen im Dispergiermittel daher nicht zu vernachlässigen. Es ist jedoch möglich eine bestimmte Menge protischer oder ionischer Gruppen einzuführen, um die Dispergierwirkung zu verbessern. Dies gilt insbesondere dann wenn das Lacksystem toleranter gegen eine Veränderung des Harz-Härter-Verhältnisses ist. Im Falle von Aluminiumoxid haben sich oligomere Dispergieradditive mit phosphorhaltigen Resten, wie z. B. tego dispers 655 besonders bewährt.

Detaillierte Beschreibung der Dispergiermittel:

Die zur Oberflächenstabilisierung eingesetzten Silane, Phosphorverbindungen bzw. oligomeren Dispergieradditive werden ausgewählt aus der Gruppe der

- a) Alkyltrialkoxysilane der allgemeinen Formel  $R-Si-O-R'_3$ , wobei R ein aliphatischer oder gemischt aliphatisch/aromatischer Rest sein kann und Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe N, O, S, Cl enthalten sein können, die auch die Hauptkette unterbrechen können; und wobei R' ein aliphatischer Rest ist.
- b) Hexamethyldisilazan und seine Derivate
- c) Silikonbasierte Dispergieradditive mit einer Hauptkette aus  $[SiR_2-O]$ -Bausteinen und davon abweichenden Endgruppen sowie  $[SiRR'-O]$ -Bausteinen bei denen R' für einen auf die Hauptkette aufgepfropften aliphatischen Rest steht.
- d) Vinylischen Homo- oder Copolymeren oder Oligomeren mit funktionellen Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe, Cl,  $CO_2R$  mit  $R = H$ , Aryl oder Alkyl mit optional weiteren funktionellen Gruppen; OH,  $NH_2$ ,  $NR_2$ , wobei R ein Wasserstoff, aliphatischer und/oder aromatischer Rest sein kann, der weitere Heteroatome enthalten kann;  $C=ONR_2$ , wobei R ein Wasserstoff, aliphatischer und/oder aromatischer Rest sein kann, der weitere Heteroatome enthalten kann.
- e) Blockcopolymeren mit einem Gehalt an polaren protischen oder polaren aprotischen funktionellen Gruppen in mindestens einem der Blöcke
- f) Polykondensaten, wie z. B. Polyestern und Polyamiden
- g) Verbindungen der allgemeinen Formel  $R-(CH_2-CH_2-X)_n-R'$ , wobei R und R' für ggf. funktionell substituierte aliphatische und/oder aromatische Reste, X für O, NR mit  $R = H$ , Alkyl steht.
- h) Hyperverzweigten Oligomeren oder Polymeren wie z. B. Polyimine mit darauf aufgepfropften Polyether- und/oder Polyesterseitenketten, hyperverzweigten Polyglycerinen,
- i) Sternpolymeren
- j) Verbindungen mit einer Polyethyleniminhauptkette und darauf aufgepfropften Seitenketten, ausgewählt aus der Gruppe: Polyether, Polyester.
- k) phosphorhaltigen Oligomeren, wie z. B. tego dispers 655

Geeignete Netz- und Dispergiermittel sind z. B. von der Degussa AG, Essen unter dem Handelsnamen tego dispers, von EFKA (jetzt Ciba) oder von Byk Chemie, Wesel erhältlich. Geeignete Silane sind von Degussa AG, Geschäftsbereich Aerosil & Silane, Rheinfelden erhältlich.

Geeignete partikuläre Füllstoffe sind z. B. unter den Handelsnamen Aerosil<sup>®</sup>, Aerioxide<sup>®</sup>, AdNano<sup>®</sup> oder unter den chemischen Namen der Metalloxide bei Degussa AG, Geschäftsbereich Aerosil & Silane erhältlich.

Das Mahlverfahren:

Die nanoskaligen Füllstoffe werden unter sehr hohem Druck in Lösemitteln, die mindestens ein niedermolekulares, oligo- oder polymeres Dispergieradditiv enthalten, durch eine Düse gepresst. Bei dem Durchtritt durch die Düse treten sehr hohe Scherkräfte auf und das Material wird bei diesem Entspannen auf hohe Geschwindigkeiten beschleunigt. In bevorzugter Weise wird mindestens ein Teilstrom durch eine zweite Düse entspannt und die erzeugten beschleunigten Flüssigkeitsstrahlen auf einen gemeinsamen Punkt fokussiert, um durch Prallwirkung auch größere Aggregate zu vermahlen. Hierbei ist es günstig, wenn die Flüssigkeitsstrahlen aus entgegengesetzter Richtung aufeinander prallen. Dabei wird praktisch bei optimaler Justage die kinetische Energie zur Vermahlung der Partikel verwendet bzw. in Wärme umgewandelt, wodurch eine zu hohe abrasive Schädigung der Mahlkammerwände vermieden wird. Da jedoch eine optimale Justage nur schwer möglich ist, werden bei Anwendung eines Winkels von 180° die gegenüberliegenden Düsenhalterungen beschädigt. Um dies zu vermeiden wird entweder ein geringer Winkel verwendet und damit die Wirkung reduziert und die Mahlkammerwände müssen durch das ständige Auftreffen von nicht vollständig abgebremsten Partikeln durch Hartstoffe geschützt werden, oder es werden in einer besonders bevorzugten Ausführungsform 3 Teilströme gewählt und in einer Ebene unter einem Winkel von jeweils 120° justiert. Auch hier wird vorsichtshalber noch durch Hartstoffe die metallische Mahlkammerwandung geschützt. Bei der Vermahlung wird zweckmäßig ein möglichst hoher Feststoffgehalt eingestellt.

Zur Vermahlung wird ein Mahlaggregat eingesetzt, das unter hohem Druck Agglomerate und/oder Aggregate des Füllstoffs in nanoskalige Fragmente zerlegen kann. Die Reaggregation bzw. Reagglomeration der Partikel wird durch Stabilisierung der Partikeloberfläche mit Silanen und/oder phosphorhaltigen

Verbindungen; Silanen und/oder oligomeren Dispergieradditiven; Kombinationen phosphorhaltiger Verbindungen mit oligomeren Dispergieradditiven verhindert.

Ein geeignetes zweistufiges Verfahren ist die Vordispergierung der Nanomaterialien in der flüssigen Phase in einem Rotor-Stator-Durchlauf-Aggregat, Typ Ystral Conti TDS und die anschließende Vermahlung der Prädispersion in einer Hochenergiemühle bei einem Druck über 500 bar, bevorzugt zwischen 500 und 5000 bar und von z. B. 2500 bar.

Mit dem erfindungsgemäßen Mahlverfahren erhält man fraktale nanoskalige Partikel, die einerseits klein genug sind, um keinen nennenswerten Beitrag zur Lichtstreuung und damit zur Trübung des damit hergestellten Lacks zu leisten und andererseits ihren fraktalen Charakter noch nicht eingebüßt haben. Ziel der Vermahlung ist daher nicht die Erzeugung von Primärpartikeln, wobei die Zusammensetzung der Dispersion nach der Nass-Vermahlung auch einen Gehalt an Primärpartikeln aufweisen kann. Zur Stabilisierung der Dispersionen werden die oben beschriebenen Netz- und Dispergieradditive eingesetzt. Weitere Erläuterungen über die Verwendung und Kombination geeigneter oberflächenaktiver Substanzen werden in den Beispielen gegeben.

Das Lösemittelsystem:

Optional kann ein einziges Lösemittel oder eine Kombination von Lösemitteln eingesetzt werden. Das Lösemittel für die Herstellung der Nanopartikeldispersion soll mit den Lösemitteln im Lack kompatibel sein. Geeignete Lösemittel werden ausgewählt aus der Gruppe: aliphatische und cycloaliphatische Lösemittel, aromatische und substituierte aromatische Lösemittel, in Lacken übliche Erdöl- und Benzinfraktionen, Ester, Lactone, Ether, Glykolether, Ketone, Alkohole und sonstige in Lacken übliche Lösemittel. Bevorzugt sind Kombinationen von Lösemitteln unterschiedlichen Siedepunkts (Verdunstungszahl) und unterschiedlicher Polarität. Beispiele für geeignete Lösemittelkombinationen sind Solvesso 150 / Butylglykol; Solvesso 150 / Methoxypropylacetat und Solvesso 150 / Dibasisches Estergemisch DBE; Lösemittelkombinationen mit Xylol oder Butylacetat.

Weitere in Lacken übliche Additive:

Optional können weitere in Lacken und Beschichtungen übliche Additive zum Einsatz kommen, ausgewählt aus der Gruppe der Verlaufhilfsmittel, Netzmittel und Dispergiermittel, Antioxidantien, Härtungskatalysatoren, Trocknungsmittel, Reaktivverdünner, Pigmente, Trennmittel, Slipadditive, Hautverhinderungsmittel, Haftungsvermittler, Silane, Phosphorverbindungen, Alkylphosphonate, Korrosionsinhibitoren, Entschäumer.

Bei Schaumproblemen eignen sich Entlüfter, die auch im Dieselmotorkraftstoff eingesetzt werden:

Tego Antifoam MR 465

Tego Antifoam MR 467

Tego Antifoam MR 2057

Tego Flow ZFS 460

Die Antifoam Systeme werden teilweise mit Einsatzmengen zwischen 6 ppm bis 0,5% (Flow) eingesetzt.

#### Beschreibung des Beschichtungsverfahrens

Die Beschichtung kann im Labormaßstab nach den üblichen Methoden erfolgen. Beispiele für die Metallbeschichtung im Produktionsmaßstab sind die Beschichtung von Bandblechen nach dem Coil Coating Verfahren und das Can Coating-Verfahren zur Metalldosenlackierung. Die Härtung der Lacke kann aus wirtschaftlichen Erwägungen bei sehr kurzen Zeiten und hohen Temperaturen erfolgen. Die erfindungsgemäßen Lacke sollen unter Produktionsbedingungen ihre geforderten Eigenschaften entwickeln. Ein für das Labor geeignetes Verfahren ist das Rakeln. Mit einer Kastenrakel, einer Rillenrakel oder einer Drahrakel trägt man die Lackschicht auf, lässt kurz ablüften und härtet die Schicht im Trockenschrank je nach Härterssystem zwischen 130 °C und 310 °C. Die Nassfilmdicke wird so gewählt, dass sich ein Trockenfilm zwischen 5 und 100 µm, bevorzugt 30 und 60 µm Dicke ergibt. Die Härtungsdauer kann zwischen 60 min bei tiefer Temperatur und 30 Sekunden bei der höchsten Temperatur liegen. Sie wird je nach Reaktivität der

hydroxyfunktionellen Komponente und der Härterkomponente gemäß den Empfehlungen der Rohstoffhersteller gewählt. Hinweise über geeignete Zeit/Temperatur-Kombinationen finden sich in: Bodo Müller / Ulrich Poth: Lackformulierung und Lackrezeptur, Vincentz-Verlag Hannover, 2003, Teil II, Kapitel 2: Einbrennlacke

#### Beschreibung der Beschichtung

Eine wesentliche Eigenschaft der erfindungsgemäßen Beschichtung ist, dass man klare transparente oder weitgehend klare transparente Überzüge erhält. Nanoskalige Füllstoffe mit einem hohen Brechungsindex führen naturgemäß bei gleicher Teilchengröße zu einer stärkeren Trübung als Füllstoffe mit einem Brechungsindex, der in der Nähe des Brechungsindexes des Harz-Härter-Systems liegt. Nach der Härtung der Beschichtung wird noch 24 h liegen gelassen. Danach erfolgt die Prüfung der Lackeigenschaften. Man prüft alle Lackeigenschaften im Vergleich zur unmodifizierten Nullprobe. Folgende Lackeigenschaften wurden geprüft: MEK-Beständigkeit, Haftung (Gitterschnitt), Schichtdicke, Pendelhärte nach König, Erichsentiefung, Kugelhärte, Abriebbeständigkeit (Taber Abraser, Reibräder CS 10, 1000 Umdrehungen (Standard), bei Bedarf bis zu 5000 Umdrehungen), Nassreibetest nach interner Methode, Glanz vor und nach Nassreibetest, Reflow nach 2 h 60 °C oder 2 d RT, Bleistifthärte, Erichsen-Ritzhärte.

#### Beschreibung der Lackeigenschaften und ihrer Prüfung

Die erfindungsgemäßen Lacke sind flexibel und kratzfester, scheuerfester und/oder abriebsfester als die unmodifizierten Lacke. Voraussetzung für gesteigerte Kratzfestigkeit und/oder Abriebfestigkeit ist die erfindungsgemäße Vermahlung, Dispergierung und Stabilisierung der fraktalen, partikulären Füllstoffe. Bei nicht ausreichender Dispergierung oder ungeeigneter Stabilisierung sind die fraktalen partikulären Füllstoffe nicht gleichmäßig genug verteilt oder können agglomerieren. Weiterhin kann bei unzureichender Vermahlung auch die Viskosität des Lackes für eine optimale Verarbeitung zu hoch sein. In beiden Fällen zeigen die entsprechenden Lacke Trübungen und die Kratzfestigkeit, Scheuerfestigkeit und/oder Abriebfestigkeit ist gegenüber den unmodifizierten Lacken verringert. Ein

wichtiges Merkmal der Erfindung ist deshalb auch die Stabilisierung der durch Hochenergievermahlung erzeugten nanoskaligen Partikel in der Dispersion durch die oben genannten oberflächenaktiven Mittel. Die erfindungsgemäßen Lacke weisen die gleiche oder eine verbesserte Flexibilität verglichen mit unmodifizierten Lacken bei der Erichsentiefung aus.

Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, dass ein Fachmann die obige Beschreibung im weitesten Umfang nutzen kann. Die bevorzugten Ausführungsformen und Beispiele sind deswegen lediglich als beschreibende, keinesfalls als in irgendeiner Weise limitierende Offenbarung aufzufassen. Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert. Alternative Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind in analoger Weise erhältlich.

Beispiel 1:

Herstellung der Suspensionen und Vergleichssuspensionen sowie deren Eigenschaften:

Suspension 1 A (S1A):

15% AEROXIDE<sup>®</sup> Alu 65, 10% Hostaphat OPS (Octylphosphonsäure) bezogen auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, in Xylol;

In einem mit einem Leitstrahlmischer ausgerüsteten 100 l Edelstahl-Ansatzbehälter werden 58,45 kg Xylol vorgelegt und 1,05 kg Hostaphat OPS unter Rühren gelöst. Anschließend werden bei laufendem Dispergieraggregat Ystral Conti-TDS 3 (Statorschlitze: 4 mm Kranz und 1 mm Kranz, Rotor/Stator-Abstand ca. 1 mm) unter Scherbedingungen 10,5 kg AEROXIDE<sup>®</sup> Alu 65 (BET 65 m<sup>2</sup>/g), Hersteller Fa. Degussa, in den Ansatzbehälter gegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird bei 3000 U/min noch 30 min lang nachgeschert.

Diese Vordispersion wird in zwei Durchgängen durch die Hochenergiemühle Sugino Ultimaizer HJP-25050 bei einem Druck von 2500 bar und Diamantdüsen von 0,25 mm Durchmesser geführt und dadurch intensiv weiter vermahlen.

Die weiteren Beispiele werden analog dem Ausführungsbeispiel Suspension 1 A (S1A) durchgeführt, wobei die Komponenten in Mengen entsprechend der nachfolgenden Tabelle verwendet werden. Die Prozentangaben für das oberflächenaktive Material (Werte in Klammern) beziehen sich auf den Nanopartikelfeststoff.

Bezeichnung	Xylol [kg]	AEROXIDE® Alu 65 [kg]	Hostaphat OPS [kg]	Dynasytan® Glymo [kg]	Dynasytan® OCTMO [kg]	d <sub>50</sub> [µm]
S1A	58,45	10,5	1,05	-	-	0,301
S1B	58,14	10,5	1,05	0,315 (3%)**	-	0,224
S1C	57,82	10,5	1,05	0,630 (6%)	-	0,213
S1D	57,40	10,5	1,05	1,05 (10)	-	0,192
S2A	64,23	5,6	-	0,168 (3%)	-	4,2
S2B	64,12	5,6	-	0,28 (5%)	-	3,0
S2C	63,84	5,6	-	0,56 (10%)	-	2,7
S3D	63,28	5,6	-	0,56 (10%)	0,56 (10%)	2,6
Bezeichnung	Xylol [kg]	AEROXIDE® Alu C 805 [kg]	Hostaphat OPS [kg]	Dynasytan® Glymo [kg]	Dynasytan® OCTMO [kg]	d <sub>50</sub> [µm]
S4A	59,19	10,5	-	0,315 (3%)	-	0,226
S4B	58,98	10,5	-	0,525 (5%)	-	0,222
Bezeichnung	Xylol [kg]	AEROSIL® R 8200 [kg]	Hostaphat OPS [kg]	Dynasytan® Glymo [kg]	Dynasytan® OCTMO [kg]	d <sub>50</sub> [µm]
S5A*	56,0	14,0		0,56 (4%)		0,239
Vergleichs- beispiele	Xylol [kg]	AEROXIDE® Alu 65 [kg]	Hostaphat OPS [kg]	Dynasytan® Glymo [kg]	Dynasytan® OCTMO [kg]	d <sub>50</sub> [µm]
V 1	66,3	3,7	-	-	-	***
		kg AEROSIL® 200	-	-	-	
V 2	67,9	2,1	-	-	-	****

\* Mit Entschäumer BYK-05;

\*\* %-Angabe bezogen auf AEROXIDE bzw. AEROSIL;

\*\*\* nur ca. 5,3 % Feststoff konnten ohne Additive eingearbeitet werden da die Viskosität zu stark anstieg;

\*\*\*\* nur ca. 3 % Feststoff konnten ohne Additive eingearbeitet werden da die Viskosität zu stark anstieg;

Es werden weitere Vergleichsdispersionen (-suspensionen) hergestellt:

- a) Dispersionen ohne Dispergieradditiv und ohne Vermahlung auf der Hochenergiemühle
- b) Dispersionen mit Dispergieradditiv ohne Vermahlung auf der Hochenergiemühle

Die Dispersionen werden 15 min mit einem Dissolver oder 30 min mit einem Rotor-Stator-Durchlaufscherschlagapparat (Fa. Ystral) dispergiert.

Die Versuche belegen, dass durch den Einsatz konventioneller Rotor-Stator-Mischer oder durch Dissolver keine Verkleinerung der mittleren Teilchengröße in der Suspension erzielt wird, unabhängig davon ob ein Dispergieradditiv eingesetzt wird oder nicht.

Bezeichnung	Xylol [kg]	AEROXIDE <sup>®</sup> Alu 65 [kg]	Hostaphat OPS [kg]	Dynasylan <sup>®</sup> Glymo [kg]	Dynasylan OCTMO [kg]	d <sub>50</sub> [µm]
VS1A	58,45	10,5	-	-	-	7,6
VS1B1	58,14	10,5	1,05	-	-	4,7
VS1B2	58,45	10,5	1,05	0,315 (3%)**	-	0,332
VS1C	57,82	10,5	1,05	0,630 (6%)	-	7,84
VS1D	58,45	10,5	1,05	1,05 (10%)**	-	7,62
VS2A	64,23	5,6	-	0,168 (3%)	-	6,17
VS2B	64,12	5,6	-	0,28 (5%)	-	n.a.
VS2C	63,84	5,6	-	0,56 (10%)	-	6,85
VS3D	63,28	5,6	-	0,56 (10%)	0,56 (10%)	n.a.
Bezeichnung	Xylol [kg]	AEROXIDE <sup>®</sup> Alu C 805 [kg]	Hostaphat OPS [kg]	Dynasylan <sup>®</sup> Glymo [kg]	Dynasylan OCTMO [kg]	d <sub>50</sub> [µm]
VS4A1	59,19	10,5	-	-	-	6,4
VS4A2	59,19	10,5	-	0,315 (3%)	-	5,95
VS4B	58,98	10,5	-	0,525 (5%)	-	8,6
Bezeichnung	Xylol [kg]	AEROSIL <sup>®</sup> R 8200 [kg]	Hostaphat OPS [kg]	Dynasylan <sup>®</sup> Glymo [kg]	Dynasylan OCTMO [kg]	d <sub>50</sub> [µm]
VS5A1*	56,0	14,0	-	-	-	12,4
VS5A2*	56,0	14,0	-	0,56 (4%)	-	11,8

\* Mit Entschäumer BYK-05;

\*\* %-Angabe bezogen auf AEROXIDE bzw. AEROSIL;

\*\*\* nur ca. 5,3 % Feststoff konnten ohne Additive eingearbeitet werden da die Viskosität zu stark anstieg;

Die Bestimmung der Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung der Nanopartikeldispersionen erfolgte mittels Lichtstreuanalyse gemäß Mie-Theorie mittels eines Horiba LA 920-Laserstreulichtspektrometers.

Weitere Suspensionen S6 bis S10 wurden nach gleichem Verfahren in Butylacetat hergestellt. Anstelle der oben genannten oberflächenaktiven Verbindungen kommt nur ein polymeres Dispergieradditiv auf Basis eines Polyethylenimins mit darauf aufgepfropften Polyether- und Polyesterseitenketten (Versuchsprodukt, Degussa AG, Essen) zum Einsatz. Folgende Dispersionen werden eingesetzt:

Nanopartikeldispersionen in Butylacetat mit polymerem Dispergieradditiv:

Bezeichnung	Nanopartikel	Gehalt Partikel [%]	Gehalt Dispergieradditiv [%] **)	d <sub>50</sub> [µm]
S6	Aerosil R9200	25,9	10	7,71
S7	Aerosil OX 50	39,5	10	0,179
S8	Aeroxide Alu C	36,0	10	0,104
S9	Aeroxide Alu 65	42,1	10	0,111
S10	Aeroxide Alu C	45	10 Tego Dispers 655	0,105*)

\*) Als Dispergieradditiv wird Tego Dispers 655 eingesetzt.

\*\*) Absolut, bezogen auf Gesamtsystem

Es werden weitere Vergleichsdispersionen (-suspensionen) hergestellt

Zum Vergleich werden folgende Dispersionen hergestellt:

- c) Dispersionen ohne Dispergieradditiv und ohne Vermahlung auf der Hochenergiemühle
- d) Dispersionen mit Dispergieradditiv ohne Vermahlung auf der Hochenergiemühle

Die Dispersionen werden 15 min mit einem Dissolver Pendraulik LD 50 mit 35 mm Scheibe und 930 UpM dispergiert. Ohne Dispergieradditiv erhält man zum Teil viskose Pasten, so dass nicht die gleiche Füllstoffmenge wie mit Dispergieradditiv erreicht werden kann.

Die Versuche belegen, dass mit dem konventionellen Dispergieren durch Dissolver keine gleichwertige Verkleinerung der mittleren Teilchengröße wie bei der

Hochenergievermahlung erzielt wird, unabhängig davon ob das Dispergieradditiv eingesetzt wird.

In einigen Fällen kann mit der Kombination von Dispergieradditiv und Nanopartikel bereits ein mittlerer Teilchendurchmesser von mehreren 100 µm erreicht werden. Die Hochenergievermahlung erlaubt in diesen Fällen aber eine nochmalige Verkleinerung bis zu sehr niedrigen Teilchengrößen.

Vergleichsversuche: Nanopartikeldispersionen in Butylacetat mit polymerem Dispergierhilfsmittel, dispergiert am Dissolver ohne Vermahlung mit der Hochenergiemühle:

Bezeichnung	Nanopartikel	Gehalt Partikel [%]	Gehalt Dispergieradditiv [%]*****)	d <sub>50</sub> [µm]
VS6-1**)	Aerosil R9200	45,0	-	9,75
VS6-2	Aerosil R9200	25,9	10	11,1
VS7-1***)	Aerosil OX 50	20,4	-	0,479
VS7-2	Aerosil OX 50	39,5	10	0,291
VS8-1	Aeroxide Alu C	7,6*)	-	8,47
VS8-2	Aeroxide Alu C	26,0*)	10	6,25
VS9-1****)	Aeroxide Alu 65	8,7	-	6,91
VS9-2	Aeroxide Alu 65	42,1	10	0,194
VS10-1	Aeroxide Alu C	45	10 Tego Dispers 655	Dispersion wegen Verdickung nicht herstellbar
VS10-2 *****)	Aeroxide Alu C	25	4,5 Tego Dispers 655	6,85

\*) mehr als 7,6 Teile Alu C können wegen starken Viskositätsanstiegs ohne Dispergieradditiv nicht in die Dispersion eingearbeitet werden. Mit dem Dispergieradditiv ohne Hochenergievermahlung können maximal 26 Teile eingearbeitet werden. Mit Dispergieradditiv und Hochenergievermahlung können 36 Teile eingearbeitet werden.

\*\*\*) Dispergierung bei 4600 UpM, viskose Paste

\*\*\*) Dispergierung bei 2800 UpM, viskose Paste

\*\*\*\*) Dispergierung bei 1860 UpM, viskose Paste

\*\*\*\*\*) Absolut, bezogen auf Gesamtsystem

\*\*\*\*\*) der maximal einstellbare Feststoffgehalt ist 25 % bei einem Gehalt von 4,5 % polymerem Dispergieradditiv absolut. Oberhalb dieser Konzentration tritt puddingartige Verdickung auf.

Beispiel 2:

Lacke, Herstellung und Eigenschaften

Die Nanopartikelsuspensionen werden mit Harzen und Härtern sowie weiteren Additiven gemischt, bei Bedarf noch einmal mit einem Dissolver dispergiert, zum Entgasen ruhen gelassen, auf Bleche beschichtet und thermisch gehärtet. Die Härtungstemperatur/Zeit-Kombination wird so gewählt, dass der MEK-Test bestanden wird, aber noch keine Gelbfärbung durch Überhärtung auftritt. Durch den Zusatz der Nanopartikel kann es erforderlich sein, die Härtungszeit gegenüber den unmodifizierten Lacken etwas zu verlängern. Üblicherweise wird bei 160 °C und Härtungszeiten zwischen 10 und 30 min gehärtet. Die unterschiedlichen erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden in nachfolgenden Tabellen wiedergegeben. Ein erfindungsgemäßer Lack besteht z. B. aus einem hydroxyfunktionellen Polyester, einem Phenol-Formaldehydharz, einer Lösemittelmischung, einem Härtungskatalysator, einem Verlaufhilfsmittel sowie einem oberflächenmodifizierten nanoskaligen partikulären Füllstoff (gemäß einer der vorstehend beschriebenen Partikelsuspensionen /-dispersionen).

Beispiele für Lacke aus Polyester und Phenol-Formaldehydharz:

Die folgenden Beispiele belegen die Steigerung der Härte (Bleistifhärte) und Kratzfestigkeit (Ritzhärte) durch Modifizierung mit Nanopartikeln.

Lackvariation	Vergleich pigmentiert	pigmentiert	Vergleich Klarlack	Klarlack
	Lack 1	Lack 2	Lack 3	Lack 4
nfA	50,8	50,8	50,8	50,8
OH-Zahl	22	22	22	22
Vernetzung	80:20	80:20	80:20	80:20
Polyesterlösung <sup>1</sup>	48,6	46,5	64,1	59,0
Nano-Dispersion S7 <sup>2</sup>		8,2		10,4
TiO <sub>2</sub> <sup>3</sup>	27,2	26,0		
Phenol-Formaldehyd Harz <sup>4</sup>	6,1	5,9	8,3	7,7
Katalysator <sup>5</sup>	0,4	0,4	0,5	0,5
Verlaufhilfsmittel <sup>6</sup>	1,1	1,0	1,4	1,3
Lösemittel <sup>7</sup>	16,6	12,0	19,2	21,2
Viskosität DIN 4	118 sec	132 sec	103 sec	116 sec

- 1) Linearer gemischt aliphatisch/aromatischer Polyester, Mn = ca. 6000, OH-Zahl = 20, 50 % in Hydrosol A 200 Naphthalin-frei
- 2) 39,5 % SiO<sub>2</sub> in Butylacetat (Aerosil OX 50)
- 3) Pigment z. B. Kronos 2310
- 4) z. B. Cymel 303
- 5) saure Katalysatoren wie z. B. Nacure 2500
- 6) z. B. Disparlon 1984/50% in SN200
- 7) z. B. Glykole, Ester, Ether, Aromatenschnitte etc.

Die Lackrezepturen wurden als Decklacke auf einem Primer angewendet. Die Schichtdicke beträgt 20 µm, die Ofentemperatur betrug 310 °C bei einer Verweilzeit von 30 sec.

Lack-Nr.	1	2	3	4
Substrat	Aluminium	Aluminium	Aluminium	Aluminium
Verlauf	sehr gut	gut	gut	gut
MEK-Test	>100	>100	>100	>100
Bleistifthärte	F	2H	F-H	2H
Erichsen Ritzhärte	17 N	28 N	24 N	32 N

## Vergleichsversuche

Zum Vergleich werden Lacke mit Aerosil OX 50 ohne Dispergieradditiv und mit Aerosil OX 50 mit Dispergieradditiv jeweils ohne Vermahlung auf der Hochenergiemühle durchgeführt. Die Vergleichsversuche belegen, dass ohne Vermahlung auf der Hochenergiemühle keine Verbesserung der Ritzhärte (Kratzfestigkeit) und der Bleistifhärte erzielt werden kann. Die mit konventionellen Dissolvern dispergierten Vergleichslacke haben Stippen durch Agglomerate, während die über die Hochenergiemühle dispergierten Lacke optisch einwandfrei sind.

	OX 50	OX 50 + LA-D 1045	OX 50	OX 50 + LA-D 1045
Lackvariation	Vergleich pigmentiert	pigmentiert	Vergleich Klarlack	Klarlack
	Lack 5	Lack 6	Lack 7	Lack 8
nfA	50,5	50,5	50,5	50,5
OH-Zahl	21	21	21	21
Vernetzung	80:20	80:20	80:20	80:20
Polyesterlösung <sup>1</sup>	47,7	49,7	70,0	68,9
AEROSIL OX 50 <sup>2</sup>	3,3	3,3	4,9	4,8
Dispergieradditiv LA-D 1045		1,2		1,7
TiO <sub>2</sub> <sup>3</sup>	26,7	27,8		
Phenol-Formaldehyd Harz <sup>4</sup>	6,1	6,4	9,0	8,8
Katalysator <sup>5</sup>	0,4	0,4	0,3	0,6
Verlaufhilfsmittel <sup>6</sup>	1,0	1,1	1,5	1,5
Lösemittel <sup>7</sup>	14,8	10,0	14,0	13,8
Viskosität DIN 4	139 s	155 s	105 s	112 s

Die Lackrezepturen wurden als Decklacke auf einem Primer angewendet. Die Schichtdicke beträgt 20 µm, die Ofentemperatur betrug 310 °C bei einer Verweilzeit von 30 sec.

Lack-Nr.	5	6	7	8
Substrat	Aluminium	Aluminium	Aluminium	Aluminium
Lackoberfläche	matt, Rillen	matt, Rillen	trüb, Rillen	trüb, Rillen
Verlauf	befriedigend	befriedigend	befriedigend	befriedigend
MEK-Test	100-2	100-2	> 100	> 100
Bleistifthärte	F	F	F-H	H
Ericksen Ritzhärte	16 N	17 N	26 N	23 N

### Patentansprüche

1. Lackbindemittel aufweisend eine Matrix auf Basis eines oder einer Mehrzahl von Polymeren und auf 100 Gew. -% des gesamten Bindemittels eine stabilisierte Suspension nanoskaliger Partikel, in einer als Feststoffanteil der Suspension gemessenen Menge von 0,5 bis 25 Gew. -%, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension der Partikel erhältlich ist durch
  - a.) Vermahlung der Partikel unter Zusatz eines Lösemittels in einer Hochdruckmühle, die unter einem Druck im Bereich von  $> 500$  – etwa 10.000 bar Agglomerate und/oder Aggregate der Partikel in nanoskalige Fragmente zerlegt; und
  - b.) Zusatz eines oder mehrerer Dispergieradditive zur Stabilisierung der Oberfläche der gemahlten Partikel, wobei das (die) Dispergieradditiv(e) in einer Menge von 1 bis 25 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Partikel, vorhanden ist (sind).
2. Lackbindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in stabilisierter Suspension vorliegenden nanoskaligen Partikel eine mittlere Partikelgröße  $d_{50}$  im Bereich von 0,05 bis 10  $\mu\text{m}$  haben, bestimmt mittels Lichtstreuung nach Mie.
3. Lackbindemittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die nanoskaligen Partikel einen  $d_{50}$  Wert im Bereich von 0,05 bis 0,5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,1 bis 0,5  $\mu\text{m}$  aufweisen.
4. Lackbindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die nanoskaligen Partikel aus Primärpartikeln bestehen, die globulär sind, eine Größe im Bereich von 5 bis 30 nm aufweisen, und eine Fraktalität  $< 3$ , gemessen durch  $\text{N}_2$ -Adsorption im Druckbereich  $p/p_0$  von 0,5 bis 0,8.

5. Lackbindemittel nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die nanoskaligen Partikel ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus oxidischen, nitridischen und carbidischen Metall- und Halbmetallverbindungen sowie Mischungen von zwei oder mehreren der vorstehenden Substanzen.
6. Lackbindemittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die nanoskaligen Partikel ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus alpha-Aluminiumoxid, gamma-Aluminiumoxid, delta-Aluminiumoxid, theta-Aluminiumoxid, Zirkondioxid, Yttrium dotiertem Zirkondioxid, Titandioxid, Rutil, Anatas, Brookit, Siliciumdioxid, Antimonoxid, Zinkoxid, Ceroxid, Eisenoxide, Palladiumdioxid, Indiumzinnoxid, Antimonzinnoxid, Verbindungen vom Spinelltyp, Aluminiumspinelle, Eisenspinelle, Chromspinelle, Titanspinelle, Cobaltspinelle, keramische Partikel, Bornitrid, Borcarbid, Siliciumcarbid, Siliciumnitrid, Mischverbindungen und Mischoxide aus den oben genannten Elementen sowie Mischungen, die zwei oder mehr der vorstehenden Substanzen aufweisen.
7. Lackbindemittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche der nanoskaligen Partikel durch Nachoxidation, Adsorption, Reaktionen an der Oberfläche oder Komplexierung von beziehungsweise mit anorganischen und/oder organischen Reagenzien modifiziert ist.
8. Lackbindemittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche der nanoskaligen Partikel mit zwei oder mehr voneinander verschiedenen Arten funktioneller Gruppen modifiziert ist.
9. Lackbindemittel nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das zugesetzte Dispergieradditiv ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
  - a) Alkyltrialkoxysilane der allgemeinen Formel  $R-Si-O-R'_3$ , wobei R ein aliphatischer oder gemischt aliphatisch/aromatischer Rest sein kann und Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe N, O, S, Cl enthalten sein können,

die auch die Hauptkette unterbrechen können; und wobei R' ein aliphatischer Rest ist;

b) Hexamethyldisilazan und seine Derivate;

c) Silikonbasierten Verbindungen mit einer Hauptkette aus  $[\text{SiR}_2\text{-O}]$ -Bausteinen und davon abweichenden Endgruppen sowie  $[\text{SiRR}'\text{-O}]$ -Bausteinen bei denen R' für einen auf die Hauptkette aufgepfropften aliphatischen Rest steht;

d) Vinylischen Homo- oder Copolymeren oder Oligomeren mit funktionellen Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cl,  $\text{CO}_2\text{R}$  mit  $\text{R} = \text{H}$ , Aryl oder Alkyl mit optional weiteren funktionellen Gruppen; OH,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NR}_2$ , wobei R ein Wasserstoff, aliphatischer und/oder aromatischer Rest sein kann, der weitere Heteroatome enthalten kann;  $\text{C=ONR}_2$ , wobei R ein Wasserstoff, aliphatischer und/oder aromatischer Rest sein kann, der weitere Heteroatome enthalten kann;

e) Blockcopolymeren mit einem Gehalt an polaren protischen oder polaren aprotischen funktionellen Gruppen in mindestens einem der Blöcke;

f) Polykondensaten, wie z. B. Polyestern und Polyamiden;

g) Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{R}-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-X})_n\text{-R}'$ , wobei R und R' für ggf. funktionell substituierte aliphatische und/oder aromatische Reste, X für O, NR mit  $\text{R} = \text{H}$ , Alkyl steht;

h) Hyperverzweigten Oligomeren oder Polymeren wie z. B. Polyimine mit darauf aufgepfropften Poether- und/oder Polyesterseitenketten, hyperverzweigten Polyglycerinen;

i) Sternpolymeren;

j) Verbindungen mit einer Polyethyleniminhauptkette und darauf aufgepfropften Seitenketten, ausgewählt aus der Gruppe: Polyether, Polyester;

k) phosphorhaltigen Oligomeren, wie z. B. tego dispers 655; und Mischungen enthaltend wenigstens eine der Verbindungen a) bis k).

10. Lackbindemittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die nanoskaligen Partikel Aluminiumoxid und das Dispergieradditiv phosphorhaltige Oligomere sind.

11. Lackbindemittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispergieradditiv tego dispers 655 ist.
12. Lackbindemittel nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension der Partikel erhältlich ist, indem man vor dem Schritt der Vermahlung in einer Hochenergiemühle eine Vordispersierung der Partikel in einer flüssigen Phase in einem Rotor-Stator-Durchlauf-Aggregat vornimmt.
13. Lackbindemittel nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das zur Vermahlung zugesetzte Lösemittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen und cycloaliphatischen Verbindungen, aromatischen und substituierten aromatischen Verbindungen, in Lacken einsetzbaren Erdöl- und Benzinfraktionen, Estern, Lactonen, Ethern, Glykolethern, Ketonen, Alkoholen, Mischungen aus zwei oder mehr der vorstehend genannten Verbindungen und Mischungen, die wenigstens eine Verbindung der vorstehend genannten Substanzen umfassen.
14. Lackbindemittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösemittel eine Kombination von Lösemitteln unterschiedlichen Siedepunkte und/oder Verdunstungszahl und/oder unterschiedlicher Polarität umfasst.
15. Lackbindemittel nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzte Lösemittelkombination Solvesso 150 / Butylglykol und/oder Solvesso 150 / Methoxypropylacetat und/oder Solvesso 150 / Dibasisches Estergemisch DBE und/oder Lösemittelkombinationen mit Xylol oder Butylacetat umfasst.
16. Lackbindemittel nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus organischen Oligomeren mit freien Hydroxylgruppen, die für eine Reaktion mit einem Härter zur Verfügung stehen, organischen Polymeren mit freien Hydroxylgruppen, die für eine Härtingsreaktion geeignet sind,

Kombinationen von vorstehend genannten Oligomeren und Polymeren sowie Mischungen, die Oligomere und/oder Polymere mit freien Hydroxylgruppen aufweisen, die für eine Reaktion mit einem Härter zur Verfügung stehen.

17. Lackbindemittel nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix Polyacrylat-, Polyester-, Polycaprolacton-, Polyether-, Polycarbonat-, Polyurethanpolyol-Harze, beliebige Mischungen der vorstehenden Substanzen, oder Mischungen umfasst, die wenigstens eine der vorstehenden polymeren Substanzen aufweisen.
18. Lackbindemittel nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix Polyesterharze und/oder Polyacrylatharze umfasst.
19. Lackbindemittel nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche mit hoher Transparenz von mehr als 85 % Transmission.
20. Verfahren zur Herstellung von Lackbindemitteln nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, bei welchem Verfahren man
  - i) eine Matrix auf Basis eines oder einer Mehrzahl von Polymeren bereitstellt;
  - ii) die bereitgestellte Matrix mit einer stabilisierten Suspension nanoskaliger Partikel mischt; und
  - iii) gegebenenfalls zur Mischung aus ii) weitere übliche Additive hinzufügt; wobei auf 100 Gew. -% des gesamten Bindemittels, nanoskalige Partikel in einer als Feststoffanteil der Suspension gemessenen Menge von 0,5 bis 25 Gew. -%, eingearbeitet werden;dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension der Partikel erhältlich ist durch
  - a) Vermahlung der Partikel unter Zusatz eines Lösemittels in einer Hochdruckmühle, die unter einem Druck im Bereich von > 500 – etwa 10.000 bar Agglomerate und/oder Aggregate der Partikel in nanoskalige Fragmente zerlegt; und
  - b) Zusatz eines oder mehrerer Dispergieradditive zur Stabilisierung der Oberfläche der gemahlten Partikel, wobei das (die) Dispergieradditiv(e) in einer Menge von 1 bis 25 Gewichtsteilen,

bezogen auf 100 Gewichtsteile der Partikel, vorhanden ist (sind).

21. Verwendung der Lackbindemittel nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 19 zusammen mit aliphatischen Polyisocyanaten in Zweikomponenten-Klarlacken.
22. Verwendung der Lackbindemittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 19 in Kombination mit Härtern, die mit Hydroxylgruppen zur Reaktion gebracht werden können, zur Herstellung von Überzügen und Beschichtungen.
23. Verwendung nach Anspruch 22 in Kombination mit Härtern ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyisocyanaten, verkappten Polyisocyanaten, Isocyanatprepolymeren, Melaminen, Silanen, silylgruppenhaltigen Verbindungen, Mischungen von einer oder mehreren der vorstehenden Verbindungen sowie Mischungen, die wenigstens eine der vorstehenden Verbindungen umfassen.
24. Lack aufweisend ein Lackbindemittel gemäß den Ansprüchen 1 bis 19.
25. Lackierter Gegenstand aufweisend einen Überzug aus einem gehärteten Lack gemäß Anspruch 24.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/059114

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER.

INV. C09D7/14

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)

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, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 943 664 A (BAYER AG [DE] BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 22 September 1999 (1999-09-22) claims	1-25
A	DE 195 36 845 A1 (BAYER AG [DE]) 3 April 1997 (1997-04-03) claims	1-25

 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
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 Dezember 2007

Date of mailing of the international search report

18/12/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Devriese, Karel

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/059114

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0943664	A	22-09-1999	AT 272690 T 15-08-2004
			BR 9901168 A 28-12-1999
			CA 2265354 A1 18-09-1999
			DE 19811790 A1 23-09-1999
			ES 2226217 T3 16-03-2005
			JP 11349868 A 21-12-1999
			PT 943664 T 31-12-2004
			US 6020419 A 01-02-2000
DE 19536845	A1	03-04-1997	EP 0766997 A1 09-04-1997
			US 5810266 A 22-09-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2007/059114

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
INV. C09D7/14

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
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, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 943 664 A (BAYER AG [DE] BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 22. September 1999 (1999-09-22) Ansprüche	1-25
A	DE 195 36 845 A1 (BAYER AG [DE]) 3. April 1997 (1997-04-03) Ansprüche	1-25

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

- |  |   |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*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)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>*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</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*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</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
5. Dezember 2007	18/12/2007

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

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/059114

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0943664	A 22-09-1999	AT 272690 T BR 9901168 A CA 2265354 A1 DE 19811790 A1 ES 2226217 T3 JP 11349868 A PT 943664 T US 6020419 A	15-08-2004 28-12-1999 18-09-1999 23-09-1999 16-03-2005 21-12-1999 31-12-2004 01-02-2000
DE 19536845	A1 03-04-1997	EP 0766997 A1 US 5810266 A	09-04-1997 22-09-1998