

(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  
19. Februar 2009 (19.02.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2009/021779 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/058823

(22) Internationales Anmeldedatum:  
8. Juli 2008 (08.07.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2007 038 313.6 14. August 2007 (14.08.2007) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KOSCHABEK,  
René** [DE/DE]; Zypressenstr. 9, 68199 Mannheim (DE).  
**BARTMANN, Martin** [DE/DE]; Elper Weg 64, 45657  
Recklinghausen (DE). **BRAND, Thorsten** [DE/DE];  
Gersthofener Str. 19, 45772 Marl (DE). **STANDKE,  
Burkhard** [DE/DE]; Chrischonastr. 25, 79540 Lör-  
rach (DE). **EDELMANN, Roland** [DE/DE]; Hallwilstr.  
12, 79618 Rheinfelden (DE). **WASSMER, Christian**  
[DE/DE]; Hebelstrasse 12, 79688 Hausen (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, AO, 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,  
ST, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,  
MC, MT, NL, NO, 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:

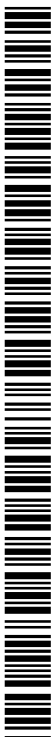
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-  
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

(54) Title: INORGANICALLY MODIFIED POLYESTER BINDER PREPARATION, PROCESS FOR PRODUCTION  
THEREOF AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: ANORGANISCH-MODIFIZIERTE POLYESTERBINDEMittelZUBEREITUNG, VERFAHREN ZUR  
HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The present invention relates to a preparation comprising at least one specific oligomeric siloxane component and  
at least one polymer component, process for production thereof and also use thereof in formulations, in particular metal coating  
formulations.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zubereitung umfassend mindestens eine spezifische oligomere  
Siloxan-Komponente und mindestens eine Polymer-Komponente, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung in For-  
mulierungen, insbesondere Metallbeschichtungsformulierungen.



WO 2009/021779 A2

## **Anorganisch-modifizierte Polyesterbindemittelzubereitung, Verfahren zur Herstellung und ihre Verwendung**

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zubereitung umfassend mindestens eine spezifische oligomere Siloxan-Komponente und mindestens eine Polymer-Komponente, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung in Formulierungen, insbesondere Metallbeschichtungsformulierungen.

Bandbeschichtungen sind kontinuierliche Beschichtungen von kaltgewalztem, meist verzinkten Bändern aus Stahl oder aus Aluminium. Unter konstanten und reproduzierbaren Bedingungen entstehen lackierte Metallbänder, die in der Industrie als Werkstoffe mit bereits beschichteter Oberfläche eingesetzt werden können. Diese finden z.B. Anwendung im:

- Bauwesen (Fassadenelemente, Lärmschutzwände, Jalousien, Dachziegel)
- Transportwesen (Wohnmobile, Container, Straßenschilder, LKW-Aufbauten)
- Haushaltsgeräten (Waschmaschinen, Kühlschränke, Herde)
- Metallverpackungen (Dosen, Tuben)

Wichtige Eigenschaften für derartige Beschichtungen sind Wetter-, Hydrolyse-, Chemikalien- und Kratzbeständigkeit, hoher Glanz, Korrosionsschutz, Härte und Flexibilität, sowie eine hohe Substrathaftung. Letztere beiden Eigenschaften sind für Metallbeschichtungen von inhärenter Bedeutung, weil die Metallsubstrate nach der Beschichtung einem oder mehreren Verformungsschritten ausgesetzt werden, wie das für viele Bauteile vonnöten ist.

In der Metallbeschichtungsindustrie finden bevorzugt organische Bindemittel auf Polyesterbasis Verwendung (*ECCA Statistics 2004*), welche mittels vollständig, teilweise oder nicht alkylierter Melaminverbindungen und deren Derivaten, Benzoguanaminen oder Harnstoffen, weniger bevorzugt durch blockierte Polyisocyanate vernetzt werden. Diese geläufigen Beschichtungen zeichnen sich vor allem durch gute Flexibilität aus. Nachteile haben diese Beschichtungen vor allem hinsichtlich Substrathaftung, Chemikalienbeständigkeit und Kratzfestigkeit.

Es ist des Weiteren bekannt, dass sich rein anorganische Beschichtungssysteme auf Siloxanbasis, die durch Umsetzung von hydrolysierbaren Silangruppen mit Wasser oder Wasser abspaltenden Mitteln hergestellt wurden, durch eine hohe Kratzfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit auszeichnen.

Ein allgemein bekanntes Verfahren zur Herstellung solcher rein anorganischen Beschichtungen ist der Sol-Gel-Prozess, wie er von C. J. Brinker und G. W. Scherer in *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York (1990) ausführlich beschrieben wird.

Solche überwiegend anorganischen Sol-Gel-Beschichtungen sind für viele Metallbeschichtungen zu spröde und neigen bei dreidimensionaler Verformung der Bleche zu Spannungsrissen. Neben damit verbundenen ästhetischen Mängeln kann durch derartige Risse Feuchtigkeit unter die Beschichtung dringen, die dann korrosive Prozesse auf dem Blech in Gang setzt.

Kombinationen von anorganischen und organischen Bindemitteln, so genannte Hybridlacke, sind Stand der Technik. Beispielsweise beschreibt EP 1006131 eine Zubereitung für anspruchsvolle Beschichtungen, wie beispielsweise im Automobilbereich, die auf Addukten von aliphatischen Polyisocyanaten und Aminosilanen basiert.

EP 1310534 beschreibt eine Zubereitung unter Verwendung monomerer Silane, die als Additive auch gemeinsam mit Epoxiaddukten der Phosphorsäure in die Lackformulierung gegeben werden.

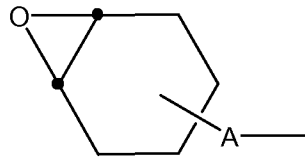
Aufgabe der Erfindung war es, eine Zubereitung bereitzustellen, die bei Anwendung in entsprechenden Formulierungen, insbesondere in Metallbeschichtungen, eine verbesserte Substrathaftung aufweist und gleichzeitig flexibel ist.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass eine erfindungsgemäße Zubereitung eine verbesserte Balance zwischen hoher Härte, Substrathaftung und Flexibilität bietet und hinsichtlich Flexibilität sogar besser ist als rein organische Polyestermetallbeschichtungen.

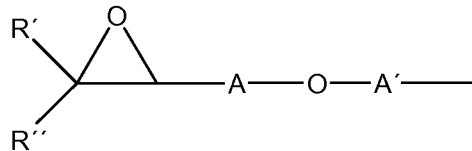
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß eine Zubereitung mindestens umfassend mindestens eine oligomere Siloxan-Komponente und mindestens eine Polymer-Komponente, dadurch gekennzeichnet, dass die oligomere Siloxan-Komponente erhältlich ist durch kontrollierte Hydrolyse und Kondensation mindestens eines Epoxy-funktionellen Silans der allgemeinen Formel I



worin  $R^1$  für eine Gruppe



oder



steht und die Gruppen  $R$ ,  $R'$  sowie  $R''$  gleich oder verschieden sind und jeweils für einen Wasserstoff (H) oder für eine lineare, verzweigte oder cyclische, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen stehen, vorzugsweise H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, die Gruppen  $A$  und  $A'$  gleich oder verschieden sind und jeweils für eine bivalente Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen stehen, vorzugsweise  $-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_3-$ ,  $-(CH_2)(CH)(CH_3)(CH_2)-$  für  $A'$  sowie  $-(CH_2)-$  für  $A$  und  $m$  gleich 0 oder 1 ist in Gegenwart von Borsäure [ $H_3BO_3$  bzw.  $B(OH)_3$ ].

Üblicherweise wird bei der Herstellung von Sol-Gel-Systemen das Wasser meist im Überschuss eingesetzt. Ziel ist dabei, eine möglichst vollständige Hydrolyse zu erreichen. Viele Silane hydrolysieren unter diesen Bedingungen leider nicht vollständig. Beispielsweise verbleibt bei der Hydrolyse von 3-Glycidylpropyltrimethoxysilan auch bei einer hohen Konzentration an sauren Katalysatoren, wie HCl oder Essigsäure, auch nach Stunden und auch nach Hydrolyse bei erhöhter Temperatur ein Monomeranteil von ca. 90 % (Flächenprozent GC WLD).

Hierzu wurde in einer Parallelanmeldung eine neue Methode bereitgestellt, die es erlaubt, Epoxy-funktionelle Silane, insbesondere 3-Glycidylpropylalkoxysilane als solche oder entsprechende 3-Glycidylpropylalkoxysilan enthaltende Gemische von Organoalkoxysilanen, mit einer unterstöchiometrischen Menge an Wasser sicher und

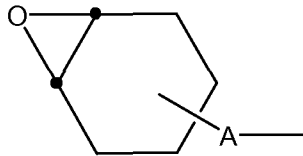
möglichst vollständig unter Einsatz von Borsäure zu hydrolysieren und zumindest anteilig zu kondensieren.

Das verwendete Siloxan-Oligomer kovernetzt bei der thermischen Aushärtung der Beschichtung mit beispielsweise einem organischen Polyester-Polyol und kann durch weitere funktionelle Gruppen zur besseren Substrathaftung beitragen.

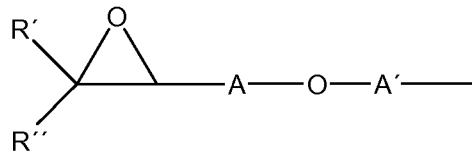
Die Siloxan-Oligomere werden durch kontrollierte Hydrolyse und Kondensation mindestens eines Epoxy-funktionellen Silans der allgemeinen Formel I



worin  $R^1$  für eine Gruppe



oder



steht und die Gruppen R, R' sowie R'' gleich oder verschieden sind und jeweils für einen Wasserstoff (H) oder für eine lineare, verzweigte oder cyclische, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen stehen, vorzugsweise H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, Gruppen A und A' gleich oder verschieden sind und jeweils für eine bivalente Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen stehen, vorzugsweise  $-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_3-$ ,  $-(CH_2)(CH)(CH_3)(CH_2)-$  für A' sowie  $-(CH_2)-$  für A und m gleich 0 oder 1 ist, in Gegenwart von Borsäure hergestellt.

Bei der Hydrolyse und Kondensation kann zusätzlich mindestens ein weiteres organofunktionelles Silan der allgemeinen Formel II



worin  $R^2$  eine lineare, verzweigte oder cyclische, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen darstellt, beispielsweise substituiert mit N-, O-, S-, Halogen-tragenden Gruppen, wie Fluoralkyl, Aminoalkyl, Mercaptoalkyl, Methacryloxyalkyl oder OR, d.h. OH oder Alkoxy, insbesondere Methoxy oder Ethoxy, worin R' Methyl bedeutet, Gruppen R unabhängig für einen Wasserstoff oder für eine

lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen stehen und n gleich 0 oder 1 ist, anwesend sein. Gemäß Formel II kann man beim erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhaft Methoxy- oder Ethoxysilane verwenden, die insbesondere eine funktionelle Gruppe  $R^2$  aus der Reihe Methoxy, Ethoxy, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, n-Octyl, i-Octyl, Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydroctyl - um nur einige Beispiele zu nennen – tragen, beispielsweise – aber nicht ausschließlich – Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, n-Propyltrimethoxysilan, n-Propyltriethoxysilan, n-Octyltrimethoxysilan, n-Octyltriethoxysilan, Hexadecyltrimethoxysilan, Hexadecyltriethoxysilan, Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydroctyltrimethoxysilan, Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydroctyltriethoxysilan, Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Methacryloxypropyltriethoxysilan, Mercaptopropyltrimethoxysilan, Mercaptopropyltriethoxysilan, Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan.

Bei der Herstellung der Siloxan-Komponente werden pro Mol Alkoxyfunktion der eingesetzten Silane 0,001 bis  $\leq 5$  Mol Wasser eingesetzt, neben Borsäure als Hydrolysekatalysator und Kondensationskomponente wird kein weiterer Hydrolyse- bzw. Kondensationskatalysator verwendet und die bei der Umsetzung gebildeten Kondensate basieren auf Si-O-B und/oder Si-O-Si-Bindungen.

Bevorzugt verwendet man bei der erfindungsgemäßen Umsetzung pro Mol eingesetzter Alkoxyfunktion gemäß Formel I und/oder II 0,05 bis 5 besonders bevorzugt 0,1 bis 2, ganz besonders bevorzugt 0,15 bis 1, insbesondere alle numerischen Zwischenwerte zwischen 0,15 bis 1 Mol, beispielsweise aber nicht ausschließlich 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, Wasser.

Ferner bevorzugt man beim erfindungsgemäßen Verfahren pro Mol eingesetztes Silan 0,001 bis 1 Mol Bor, besonders vorzugsweise 0,01 bis 0,5, insbesondere 0,07 bis 0,76 Mol Bor, das vorteilhaft in Form von Borsäure [ $H_3BO_3$  bzw.  $B(OH)_3$ ] eingestellt wird.

Auch führt man beim erfindungsgemäßen Verfahren die Umsetzung vorteilhaft bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 200 °C, bevorzugt bei 40 bis 150 °C, besonders bevorzugt von 50 bis 100 °C, ganz besonders bevorzugt 60 bis 80 °C, durch.

So führt man die erfindungsgemäße Umsetzung insbesondere unter guter Durchmischung über 0,1 bis 100 h, bevorzugt 0,5 bis 20 h, besonders bevorzugt 1 bis 10 h, ganz besonders bevorzugt über 2 bis 6 h durch.

Ebenfalls kann man bei dem genannten Verfahren vorteilhaft aus dem so erhaltenen Produktgemisch den darin vorliegenden Alkohol und/oder Borsäureester in einer konventionellen Destillation unter vermindertem Druck zumindest anteilig entfernen. Man kann solche Bestandteile aber auch mittels Kurzweg- bzw. Dünnschichtverdampfer aus dem Produkt entfernen.

Darüber hinaus kann man so erhaltene Produkte – falls erforderlich – filtrieren oder zentrifugieren, um Schwebpartikel abzutrennen. Dazu kann man beispielsweise einen Filter oder eine Zentrifuge verwenden.

Insbesondere bevorzugt ist das Glycidylpropylalkoxysilan der allgemeinen Formel I Glycidylpropyltrimethoxy- oder ethoxysilan.

Beispielsweise kann man vorteilhaft eine praktisch vollständige Hydrolyse von 3-Glycidylpropyltrimethoxysilan (GLYMO) mit einer Wassermenge von 0,05 bis 5, bevorzugt 0,1 bis 2, insbesondere 0,15 bis 1 mol Wasser pro mol eingesetzter Alkoxyfunktion unter Einsatz bzw. in Gegenwart von Borsäure durchführen. Insbesondere kann man innerhalb von nur 7 Stunden mittels Borsäure-katalyse so gut wie das komplette GLYMO zu oligomeren Produkten umsetzen. Eine praktisch vollständige Hydrolyse bedeutet in diesem Zusammenhang, dass weniger als 20 Gew.-% oder Flächen-% (GC-WLb-%) des ursprünglich eingesetzten monomeren Silans nach Ausführung der Hydrolyse im Reaktionsraum unhydrolysiert verbleiben. Die auf diese Weise erhaltenen Oligomere sind mindestens drei Monate lagerstabil und können beispielsweise vorteilhaft zur Bindemittelherstellung mit Polyesterpolyolen verwendet werden.

Die Reaktionskontrolle (Bestimmung der Konzentration an monomeren Silanen im Reaktionsgemisch) erfolgt bevorzugt über Standard Gaschromatografie (HP 5890

Series II, Wärmeleitfähigkeitsdetektor). Die Temperaturmessung kann konventionell über Thermoelemente erfolgen. Druckmessung erfolgt beispielsweise über Piezodruckaufnehmer (z. B. Vacubrand DVR 2). Der Restmonomergehalt in den Produkten kann zusätzlich über  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektroskopie überprüft werden und liegt vorteilhaft im Bereich von 5 bis 17 mol-%. Der Vernetzungsgrad des Produktes wird durch Bestimmung der M, D, T Struktureinheiten via  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektroskopie ermittelt. In den erfindungsgemäßen Silankondensaten liegt der Anteil an M-Struktureinheiten bevorzugt im Bereich von 14 bis 35 mol-%, der an D-Strukturen im Bereich von 36 bis 42 mol-% und der an T-Strukturen im Bereich von 15 bis 34 %. Die Hydro-Methanolyse der Epoxidgruppe kann via  $^{13}\text{C}$  NMR Spektroskopie bestimmt werden. Die erfindungsgemäßen Produktzusammensetzungen enthalten vorteilhaft nur einen Anteil von 3 bis 7 mol-% geöffnetes Epoxid bezogen auf den ursprünglich eingesetzten Epoxidanteil.

Bei der Polymerkomponente handelt es sich insbesondere um hydroxylgruppenhaltige Polymere, ganz besonders bevorzugt um jene aus der Gruppe umfassend Polyester, Polycarbonatpolyole oder Polyetherpolyole. Insbesondere bevorzugt sind die hydroxylgruppenhaltigen Polyester.

Die erfindungsgemäß bevorzugten 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.

Vorzugsweise weisen die Polyester eine Säurezahl zwischen 0 und 10 mg KOH/g, vorzugsweise 0,1 bis 5 mg KOH/g und besonders bevorzugt 0,1 bis 3 mg KOH/g, eine Hydroxylzahl zwischen 3 und 200 mg KOH/g, vorzugsweise 10 bis 80 mg KOH/g und besonders bevorzugt 15 bis 40 mg KOH/g, eine Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) zwischen  $-50\text{ °C}$  und  $110\text{ °C}$ , vorzugsweise zwischen  $-20\text{ °C}$  und  $+70\text{ °C}$ , ganz besonders bevorzugt zwischen  $-10\text{ °C}$  und  $+60\text{ °C}$ , eine lineare oder verzweigte Struktur, vorzugsweise linear oder schwach verzweigt, besonders bevorzugt linear und ein Molekulargewicht ( $M_n$ ) zwischen 800 g/mol und 25000 g/mol, bevorzugt zwischen 1300 g/mol und 11000 g/mol und besonders bevorzugt zwischen 2000 g/mol und 7500

g/mol auf.

Die Säurezahl wird bestimmt nach DIN EN ISO 2114.

Unter der Säurezahl (SZ) versteht man diejenige Menge Kaliumhydroxid in mg, die zur Neutralisation der in einem Gramm Substanz enthaltenen Säuren erforderlich ist. Die zu untersuchende Probe wird in Dichlormethan gelöst und mit 0,1 N methanolischer Kalilauge gegen Phenolphthalein titriert.

Die Hydroxylzahl wird bestimmt nach DIN 53240-2.

Bei diesem Verfahren wird die Probe mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von 4-Dimethylaminopyridin als Katalysator umgesetzt, wobei die Hydroxylgruppen acetyliert werden. Dabei entsteht pro Hydroxylgruppe ein Molekül Essigsäure, während die anschließende Hydrolyse des überschüssigen Essigsäureanhydrids zwei Moleküle Essigsäure liefert. Der Verbrauch an Essigsäure wird titrimetrisch aus der Differenz zwischen Hauptwert und einem parallel durchzuführenden Blindwert ermittelt.

Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  wird bestimmt mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) nach DIN EN ISO 11357-1 gemessen. Die angegebenen Werte werden einem zweiten Aufheizzyklus entnommen.

Das Molekulargewicht wird bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie (GPC). Charakterisierung der Proben erfolgte in Tetrahydrofuran als Eluent nach DIN 55672-1.

$M_n$  (UV) = Zahlenmittleres Molgewicht (GPC, UV-Detektion), Angabe in g / mol

$M_w$  (UV) = Massenmittleres Molgewicht (GPC, UV-Detektion), Angabe in g / mol

Die eingesetzte Polyester-Komponente umfasst vorzugsweise Copolyester, insbesondere aus einem Di- und/oder (Poly-)Carbonsäuregemisch und einem Di- oder (Poly-)Alkoholgemisch.

Der Anteil der Polyester-Komponente in der Zubereitung beträgt 20 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Zubereitung, insbesondere 55 bis 75 Gew.-%.

Im einzelnen können übliche Carbonsäuren und deren veresterbare Derivate verwendet werden, das heißt die Säurekomponente des Copolyesters umfasst beispielsweise

Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, 1,2-, 1,3-, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipin-, Azelain-, Sebazin-, Undecandi-, Dodecandi-, Tetradecandi-, Octadecandisäure, Methyltetra-, Methylhexahydrophthalsäure, Pyromellitsäure, Dimerfettsäuren, und/oder Trimellitsäure, deren Säureanhydride und/oder niedrige Alkylester wie z. B. Methylester, sowie Mischungen hieraus. Bevorzugt eingesetzt werden Isophthalsäure, Terephthalsäure, Adipinsäure, Sebazinsäure, 1,2-Cyclohexandicarbonsäure, Trimellitsäure, deren Säureanhydride und/oder veresterbare Derivate.

Als Alkoholkomponenten des Copolyesters werden beispielsweise. Ethylenglykol, 1,2- und/oder 1,3-Propandiol, Diethylen-, Dipropylen-, Triethylen-, Tetraethylenglykol, 1,4-Butandiol, 2,2'-Butylethyl-1,3-propandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 1,5-Pentandiol, Cyclohexandimethanol, Glycerin, 1,6-Hexandiol, 2,2'-Dimethyl-1,3-propandiol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 1,4-Benzoldimethanol, und -ethanol, 2,4-Dimethyl-2-ethylhexan-1,3-diol, 1,2,6-Hexantriol, Dicidol sowie Mischungen hieraus eingesetzt.. Bevorzugt eingesetzt werden 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2'-Dimethyl-1,3-propandiol, Ethylenglykol und Trimethylolpropan.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitung. In der einfachsten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Herstellverfahren das Mischen mindestens einer oligomeren Siloxan-Komponente und mindestens einer Polymer-Komponente, bevorzugt einer Polyester-Komponente. Das Mischen der Komponenten kann dabei bei Temperaturen von 0 bis 150 °C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100 °C erfolgen. In einer weiteren Ausführungsform kann das Mischen in Gegenwart eines Lösungsmittels erfolgen. Das Lösungsmittel kann dabei ausgewählt sein aus der Gruppe flüssiger aromatischer Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ester, Glykole, Glykolether und/oder Glykolester umfassend Butylglykol, Butylglykolacetat, Methoxypropanol, Methoxypropylacetat, Methylpropylenglykol, Dibasic Ester, Xylol, Solvent Naphtha 100 – 200.

Die Zugabe des Lösungsmittels erfolgt dabei entweder separat als einzelner Bestandteil oder in Kombination mit einer der erfindungsgemäßen Komponenten, insbesondere mit

der Polyester-Komponente. Im einfachsten Falle liegt die Polyester-Komponente gelöst in dem Lösungsmittel vor und wird mit der oben beschriebenen oligomeren Siloxan-Komponente gemischt.

Das Mischen der Siloxan- und der Polyester-Komponente erfolgt üblicherweise über einen Zeitraum von 0,3 bis 10 Stunden.

Die auf diese Weise erhaltenen Siloxan-Oligomer-Polyester-Mischungen können mindestens drei Monate lagerstabil sein.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer erfindungsgemäßen Zubereitung als Bindemittel in Formulierungen. Vorzugsweise handelt es sich bei den Formulierungen um jene für Metallbeschichtungen, wie z. B. beim Can- und Coil-Coating.

Diese Formulierungen können neben den erfindungsgemäßen Zubereitungen auch Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, insbesondere ausgewählt aus weiteren (latent) hydroxylfunktionellen Bindemitteln, wahlweise auch mit anderen, aktive Wasserstoffatome enthaltenden funktionellen Gruppen, wie z. B. Polyester, Polyether, Polyacrylate, Epoxidharze und/oder Vernetzern wie z. B. blockierte (Poly-)isocyanate, Aminoplastharze, Epoxidharze und/oder Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln und/oder Vernetzungskatalysatoren, Pigmenten, Füllstoffen, Mattierungsmitteln, Strukturierungsmitteln, Dispergierhilfsmitteln, Verlaufshilfsmitteln, Lichtschutzmitteln Inhibitoren, Farbaufhellern, Photosensibilisatoren, Thixotropiermitteln, Hautverhinderungsmitteln, Entschäumern, Antistatika, Eindickungsmitteln, thermoplastischen Additiven, Farbstoffen, Brandschutzausrüstungen, internen Trennmitteln, Füllstoffen und/oder Treibmitteln.

Formulierungen, insbesondere Metallbeschichtungen enthaltend eine erfindungsgemäße Zubereitung, sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können in den genannten Formulierungen mit allen üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen kombiniert werden. Diese können zu 0 – 70 Gew.-% in den Formulierungen enthalten sein.

In den genannten Formulierungen beträgt der Siliziumgehalt 0.1 – 10 Gew.-%, bezogen auf die Formulierungen.

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.

### **Beispiele:**

#### **Beispiel 1: Herstellung eines anorganischen Siloxan-Oligomers:**

10 g Dynasytan GLYMO (Glycidyoxypropyltrimethoxysilan der Firma Degussa GmbH) werden mit 1.14 g Wasser (1.5 mol / mol Si) und 0.2 g Borsäure (Aldrich) versetzt und bei 70 °C zwei Stunden gerührt. Anschließend wird bei 1 mbar und 70 °C der angefallene Hydrolysealkohol im Vakuum entfernt. Man erhält ein farbloses Oligomerisat, das mindestens drei Monate lagerstabil ist.

#### **Beispiel 2: Herstellung eines hydroxylfunktionellen Polyesters**

Isophthalsäure (400 g, 2.4 mol), Terephthalsäure (328 g, 2.0 mol), 1,2-Dihydroxyethan (105 g, 1.7 mol), 2,2'-Dimethyl-1,3-dihydroxypropan (177 g, 1.7 mol) und 1,6-Hexandiol (172 g, 1.5 mol) werden in einem 2 l-Kolben mit Destillationsaufsatz im Stickstoffstrom aufgeschmolzen. Bei Erreichen einer Temperatur von 160 °C beginnt Wasser abzudestillieren. Innerhalb von einer Stunde wird die Temperatur sukzessive auf 240 °C erhöht. Nach einer weiteren Stunde bei dieser Temperatur verlangsamt sich die Wasserabspaltung. Es werden 50 mg Titantrabutoxid eingerührt und im Vakuum weiter gearbeitet, welches im Verlauf der Reaktion so angepasst wird, dass immer noch Destillat anfällt. Nach Erreichen des gewünschten Hydroxyl- und Säurezahlbereiches wird abgestellt. Die Hydroxylzahl & die Säurezahl belaufen sich auf 20 mg KOH/g beziehungsweise 1.1 mg KOH/g. Der Polyester wird anschließend in Solvent Naphtha 150 (DHC Solvent Chemie GmbH)/ Butylglykol (3:1) zu 50 % gelöst.

Analytische Daten $M_n = 5800$  (GPC) $T_g = 33^\circ\text{C}$  (DSC)**Beispiel 3: Herstellung eines hydroxyfunktionellen Polyesters**

Aus Isophthalsäure (400 g, 2.4 mol), Terephthalsäure (328 g, 2.0 mol), 1,2-Dihydroxyethan (160 g, 2.4 mol) und 2,2'-Dimethyl-1,3-dihydroxypropan (252 g, 2.4 mol) wird in Analogie zu Beispiel 2 ein Polyester erhalten mit einer Hydroxyszahl von 20 mg KOH/g und einer Säurezahl von 1 mg KOH/g. Der Polyester wird anschließend in Solvent Naphtha 150 (DHC Solvent Chemie GmbH)/ Methoxypropylacetat / Methoxypropanol (2:5:3) zu 55% gelöst.

Analytische Daten $M_n = 5100$  (GPC) $T_g = 54^\circ\text{C}$  (DSC)**Beispiel 4: Herstellung einer erfindungsgemäßen Zubereitung**

51 g des Siloxan Oligomers aus Beispiel 1 werden in 300 g Polyesterlösung aus Beispiel 2 eingerührt. Die erhaltene Bindemittellösung ist klar und mindestens 3 Monate lagerstabil.

**Beispiel 5: Herstellung einer erfindungsgemäßen Zubereitung**

42 g des Siloxan Oligomers aus Beispiel 1 werden in 300 g Polyesterlösung aus Beispiel 3 eingerührt. Die erhaltene Bindemittellösung ist klar und mindestens 3 Monate lagerstabil.

Tabelle 1: Lackformulierungen A

	L 1	V 1	L 2	V 2	L3	V3	L4	V4
Bindemittel Beispiel 4	68,3		-	-	60			
Polyester-Lösung Beispiel 2	-	69,4	-			60		
Bindemittel Beispiel 5	-	-	72,1	-			60	
Polyester-Lösung Beispiel 3	-	-		73,3				60
AEROSIL 200 <sup>1</sup>					0,3	0,3	0,3	0,3
Cymel 303 LF <sup>2</sup>	9,1	9,0	11,1	11,3	6,2	6,2	6,2	6,2
Nacure 5925 <sup>3</sup>	0,7	0,7	0,7	0,7				
DYNAPOL 1203 <sup>4</sup>					1,0	1,0	1,0	1,0
Disparlon 1984 / 50 % in Hydrosol A200 ND <sup>5</sup>					0,3	0,3	0,3	0,3
Hydrosol A200 ND <sup>5</sup>	6,8	6,9	7,2	7,3	10,0	10,0	10,0	10,0
Butyldiglykol	15,1	13,9	8,9	7,3				
Dibasic Ester <sup>6</sup>					10,7	10,7	10,7	10,7

- <sup>1</sup> Pyrogene Kieselsäure mit einer spez. Oberfläche von 200 m<sup>2</sup>/g, z. B. Produkt der Firma Degussa GmbH
- <sup>2</sup> Melamin Harz (Hexamethoxymethylmelamin (HMMM)): z. B. Produkt der Firma Cytec Industries
- <sup>3</sup> Dodecylbenzylsulfonsäure/Isopropanol (blockierter saurer Katalysator), z. B. Produkt der Firma King Industries Inc.
- <sup>4</sup> kovalent blockierter Katalysator auf Sulfonsäurebasis, z. B. Produkt der Firma Degussa GmbH
- <sup>5</sup> flüssiges Aromatengemisch Naphthalin-frei, z. B. Produkt der Firma ExxonMobil Chemical o. e.

<sup>6</sup> Lösungsmittelgenisch basierend auf Dimethylestern der Bernstein-, Pentandi- und Adipinsäure, z. B. Produkt der Firma Invista

### Beurteilung der Beschichtungen

Die Lacke L 1, V 1, L 2 & V 2 werden mit ca. 5 bis 7 g/m<sup>2</sup> (Trockenfilmgewicht) auf Weißblech appliziert und bei 205 °C (PMT= Peak Metal Temperature) für 5 min (Ofenverweilzeit) eingebrannt. Die Vernetzung wird mittels Methyl-Ethyl-Keton (MEK) auf Vollständigkeit geprüft, dem Experten auch unter dem Begriff „MEK-Doppelhübe“ geläufig (ECCA Test Method T11). Die Flexibilität wird nach DIN EN 13523-7:2001 bestimmt (T-Bend-Prüfung). Die Bleistifthärte wird nach DIN EN 13523-4:2001 bestimmt.

Als weiterer Test werden die beschichteten Bleche mit einer Stanze zu Vierkant Dosen geformt. Diese Dosen werden in Wasser bei 129 °C 30 min sterilisiert. Nach der Sterilisation wird die Beschichtung hinsichtlich Haftung und Oberflächenbeschaffenheit an den vier unterschiedlichen Ecken beurteilt.

Tabelle 2: Ergebnisse Lackausprüfung

	<b>L 1</b>	<b>V 1</b>	<b>L 2</b>	<b>V 2</b>
MEK-Test [DH]	>100	36	>100	>100
0T Haftung R/H*	0/0	4/2	0/0	3/3
Bleistifthärte	2H	H	H	F
Haftung nach Sterilisation**	1/1	0/0	1/1	0/0

\* R: Rissbildung, H: Haftungsverlust; 0= kein(e) Rissbildung/Haftungsverlust, 4= viel Rissbildung/Haftungsverlust

\*\* 1= sehr gute Haftung, 4= sehr schlechte Haftung, 0= komplette Enthftung

Die Lacke L 3, V 3, L 4 & V 4 werden mit ca. 5 µm (Trockenschichtdicke) auf unvorbehandeltem, verzinktem Stahl (Hot dipped galvanized) appliziert und bei 224 °C (PMT= Peak Metal Temperature) für 45 s (Ofenverweilzeit) eingebrannt. Anschließend wird ein Decklack (Formulierung s. Tabelle 3) mit 20 µm (Trockenschichtdicke) appliziert und bei 232 °C (PMT) für 46 s (Ofenverweilzeit) eingebrannt. Die Vernetzung

wird mittels Methyl-Ethyl-Keton (MEK) auf Vollständigkeit geprüft, dem Experten auch unter dem Begriff „MEK-Doppelhübe“ geläufig (ECCA Test Method T11). Die Flexibilität wird nach DIN EN 13523-7:2001 bestimmt (T-Biegeprüfung). Die Bleistifthärte wird nach DIN EN 13523-4:2001 bestimmt. Die Korrosionsbeständigkeit der Beschichtung wird nach DIN EN ISO 4628 1 - 10 bestimmt.

Tabelle 3: Formulierung Decklack

	Decklack
DYNAPOL 830-02 <sup>1</sup>	20,5
DYNAPOL 838-02 <sup>1</sup>	21,5
TiO <sub>2</sub> <sup>2</sup>	29,1
Cymel 303 <sup>3</sup>	5,5
Nacure 2500 <sup>4</sup>	0,4
Acematt OK 500 <sup>5</sup>	3,6
Dibasic Ester <sup>6</sup>	9,0
BYK 350 <sup>7</sup>	0,5
Hydrosol A200 ND <sup>8</sup>	9,9

<sup>1</sup> Kommerziell erhältliche Lösungen von linearen oder verzweigten Polyester- oder Copolyesterbindemitteln, z. B. Produkt der Firma Degussa GmbH, es können auch andere für derartige Decklackformulierungen geeignete Bindemittel sein.

<sup>2</sup> Weißpigment

<sup>3</sup> Melamin Harz (Hexamethoxymethylmelamin (HMMM)):  
z. B. Produkt der Firma Cytec Industries

<sup>4</sup> p-Toluolsulfonsäure/Isopropanol, z. B. Produkt der Firma King Industries Inc. oder Worlee Chemie GmbH

<sup>5</sup> Mattierungsmittel, z. B. der Firma Degussa GmbH

<sup>6</sup> Lösungsmittelgenisch basierend auf die Dimethylester der Bernstein-, Pentandi- und Adipinsäure, z. B. Produkt der Firma Invista

<sup>7</sup> Verlaufshilfsmittel, z. B. Produkt der Firma BYK Chemie

<sup>8</sup> Flüssiges Aromatengenisch Naphthalin-frei, z. B. Produkt der Firma ExxonMobil Chemical o. e.

Tabelle 4: Ergebnisse Lackausprüfung

	<b>L 3</b>	<b>V 3</b>	<b>L 4</b>	<b>V 4</b>
MEK-Test [DH]	100	70	100	100
0T Haftung R/H*	0 / 0	2 / 2	0 / 0	1 / 2
Bleistifhärte	HB	HB	HB	HB
Salzprühtest T 3,0 Biegung nach 750h	ok	starke Ablösung	ok	starke Ablösung

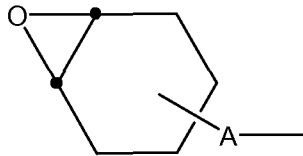
\* R: Rissbildung, H: Haftungsverlust; 0= kein(e) Rissbildung/Haftungsverlust, 4= viel Rissbildung/Haftungsverlust

### Patentansprüche

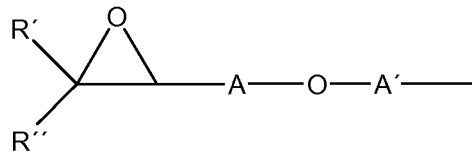
1. Zubereitung mindestens umfassend mindestens eine oligomere Siloxan-Komponente und mindestens eine Polymer-Komponente, dadurch gekennzeichnet, dass die oligomere Siloxan-Komponente erhältlich ist durch kontrollierte Hydrolyse und Kondensation mindestens eines Epoxy-funktionellen Silans der allgemeinen Formel I



worin  $R^1$  für eine Gruppe



oder



steht und die Gruppen  $R$ ,  $R'$  sowie  $R''$  gleich oder verschieden sind und jeweils für einen Wasserstoff (H) oder für eine lineare, verzweigte oder cyclische, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen stehen, Gruppen  $A$  und  $A'$  gleich oder verschieden sind und jeweils für eine bivalente Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen stehen, und  $m$  gleich 0 oder 1 ist, in Gegenwart von Borsäure.

2. Zubereitung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Hydrolyse und Kondensation zusätzlich mindestens ein weiteres organofunktionelles Silan der allgemeinen Formel II



worin  $R^2$  eine lineare, verzweigte oder cyclische, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen darstellt,  $R'$  Methyl bedeutet, Gruppen  $R$

unabhängig für einen Wasserstoff oder für eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen stehen und n gleich 0 oder 1 ist, anwesend ist.

3. Zubereitung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass pro Mol Alkoxyfunktion der eingesetzten Silane 0,001 bis  $\leq 5$  Mol Wasser eingesetzt werden, neben Borsäure als Hydrolysekatalysator und Kondensationskomponente kein weiterer Hydrolyse- bzw. Kondensationskatalysator verwendet wird und die bei der Umsetzung gebildeten Kondensate basieren auf Si-O-B und/oder Si-O-Si-Bindungen.
4. Zubereitung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Umsetzung pro Mol an Alkoxyfunktion der eingesetzten Silane 0,1 bis 2 Mol Wasser verwendet wird.
5. Zubereitung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass pro Mol eingesetztes Silan 0,001 bis 1 Mol Bor eingesetzt wird.
6. Zubereitung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 200 °C durchgeführt wird.
7. Zubereitung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerkomponente ein hydroxylgruppenhaltiges Polymer ist.
8. Zubereitung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das hydroxylgruppenhaltige Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Polyester, Polycarbonatpolyole oder Polyetherpolyole.

9. Zubereitung gemäß Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Polyester eine Säurezahl zwischen 0 und 10 mg KOH/g, eine Hydroxylzahl zwischen 3 und 200 mg KOH/g, eine Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) zwischen -50 °C und +110 °C, eine lineare oder verzweigte Struktur, und ein Molekulargewicht ( $M_n$ ) zwischen 800 und 25000 aufweist.
10. Zubereitung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Anteil der Polymer-Komponente in der Zubereitung 20 - 95 Gew.-%, bezogen auf die Zubereitung, beträgt.
11. Zubereitung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Epoxy-funktionelle Silan der allgemeinen Formel I Glycidylxypropyltrimethoxy- oder ethoxysilan ist.
12. Verfahren zur Herstellung einer Zubereitung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 umfassend das Mischen mindestens einer oligomeren Siloxan-Komponente und mindestens einer Polymer-Komponente.
13. Verfahren gemäß Anspruch 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Mischen bei Temperaturen von 0 bis 150 °C erfolgt.
14. Verfahren gemäß Anspruch 12 oder 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Mischen in Gegenwart eines Lösungsmittels erfolgt.
15. Verwendung einer Zubereitung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 als Bindemittel in Formulierungen.

16. Verwendung gemäß Anspruch 15,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass es sich bei den Formulierungen um Metallbeschichtungen handelt.
  
17. Formulierungen, enthaltend eine Zubereitung gemäß einem oder mehreren der  
Ansprüche 1 bis 11.