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

(10) **DE 698 32 196 T2** 2006.07.20

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 040 171 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 32 196.0**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/BE98/00200**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 962 136.2**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1999/032567**
(86) PCT-Anmeldetag: **16.12.1998**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **01.07.1999**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.10.2000**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **02.11.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **20.07.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***C09D 167/00*** (2006.01)
C09D 5/03 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
9701039 18.12.1997 BE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:
Cytec Surface Specialties, S.A., Bruxelles, BE

(74) Vertreter:
Lederer & Keller, 80538 München

(72) Erfinder:
MOENS, Luc, B-1640 Sint-Genesius-Rode, BE;
BUYSENS, Kris, B-9700 Oudenaarde, BE;
MAETENS, Daniel, B-1082 Bruxelles, BE

(54) Bezeichnung: **WÄRMEHÄRTENDE PULVERZUSAMMENSETZUNGEN ZUR HERSTELLUNG VON ÜBERZÜGEN MIT SCHWACHEM GLANZ**

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf pulverförmige wärmehärtbare Zusammensetzungen, die als Bindemittel ein Gemisch eines amorphen Polyesters, eines semikristallinen Polyesters und eines Vernetzungsmittels umfassen, die durch Härten Beschichtungen mit schwachem Glanz, insbesondere matte Beschichtungen liefern.

[0002] Die Erfindung bezieht auch auch auf die Verwendung dieser Zusammensetzungen für die Herstellung von pulverförmigen Farben und Lacken, die Beschichtungen mit schwachem Glanz liefern, sowie auf die Beschichtungen mit schwachem Glanz, die aus diesen Zusammensetzungen erhalten werden.

[0003] Derzeit werden die pulverförmigen wärmehärtbaren Beschichtungszusammensetzungen weit verbreitet als Farben und Lacke zur Bildung von dauerhaften Schutzbeschichtungen auf den unterschiedlichsten Gegenständen verwendet. Die pulverförmigen Beschichtungszusammensetzungen besitzen zahlreiche Vorteile im Vergleich zu den Beschichtungszusammensetzungen, die in Form von Lösungen in einem organischen Lösungsmittel vorliegen; einerseits fallen die von den Lösungsmitteln verursachten Sicherheits- und Umweltprobleme voltständig weg, andererseits werden, während die Beschichtungszusammensetzungen auf der Basis von Lösungsmitteln den Nachteil haben, nur teilweise verwendet werden zu können – bei bestimmten Typen des Aufbringens kommen nur 60% oder weniger der aufgebrachten Beschichtungszusammensetzung mit dem Substrat in Kontakt und dieser Teil, der mit dem Substrat nicht in Kontakt kommt, ist nicht wiedergewinnbar –, die pulverförmigen Beschichtungszusammensetzungen zu 100% verwendet, da nur das Pulver in direktem Kontakt mit dem Substrat von diesem zurückgehalten wird, wobei der Pulverüberschuss im Prinzip voltständig rückgewinnbar und wiederverwendbar ist. Deshalb sind diese pulverförmigen Zusammensetzungen im Vergleich zu den Beschichtungszusammensetzungen, die in Form von Lösungen in einem organischen Lösungsmittel vorliegen, bevorzugt.

[0004] Die pulverförmigen Beschichtungszusammensetzungen enthalten im Allgemeinen ein wärmehärtbares organisches Bindemittel und gegebenenfalls Füllstoffe, Pigmente, Katalysatoren und verschiedene Zusätze, um ihr Verhalten an ihre Verwendung anzupassen.

[0005] Die Herstellung dieser wärmehärtbaren Pulver erfolgt auf die folgende Weise. Man mischt bei Raumtemperatur den oder die Polyester, das Vernetzungsmittel, den etwaigen Katalysator, die Pigmente, die Füllstoffe und anderen Zusätze trocken in den zum Erhalt einer pulverförmigen Farbe oder eines pulverförmigen Lacks erforderlichen Anteilen. Man leitet das so erhaltene Gemisch in einen Extruder, um dort ein Homogenisieren in geschmolzener Phase bei einer Temperatur von im Allgemeinen 80 bis 150°C zu bewirken. Man lässt das aus dem Extruder austretende Gemisch abkühlen, man zerkleinert es und man siebt es, um ein Pulver mit der gewünschten Granulometrie zwischen 10 und 150 Mikrometern zu erhalten.

[0006] Die so erhaltenen pulverförmigen Farben und Lacke werden auf an sich bekannte Weise mit einer elektrostatischen oder triboelektrischen Spritzpistole oder durch die Technik der Abscheidung im Fließbett auf das zu beschichtende Objekt aufgebracht. Das so beschichtete Objekt wird dann in einem Ofen erhitzt, wo das Bindemittel bei hoher Temperatur schmilzt und vernetzt.

[0007] Die aus pulverförmigen wärmehärtbaren Beschichtungszusammensetzungen erhaltenen gehärteten Beschichtungen müssen ein glattes, gleichmäßiges, fehlerfreies und vor allem von "Orangenhaut" freies Aussehen aufweisen; sie müssen gute mechanische und chemische Eigenschaften und eine gute Witterungsbeständigkeit besitzen.

[0008] Außerdem ist es wesentlich, dass die pulverförmigen Beschichtungszusammensetzungen während einer ausreichenden Zeitdauer nach ihrer Herstellung und ihrer Verpackung in Form von frei rieselnden Pulvern verbleiben, ohne während des Transports und der Lagerung wieder zusammenzuklumpen.

[0009] Die üblicherweise verwendeten und im Handel erhältlichen pulverförmigen wärmehärtbaren Beschichtungszusammensetzungen enthalten als Bindemittel ein Gemisch eines amorphen Polyesters mit Carboxyl- oder Hydroxylgruppen mit einer Glasübergangstemperatur (Tg) zwischen 45 und 80°C mit einem Vernetzungsmittel mit funktionellen Gruppen, die mit den Carboxyl- oder Hydroxylgruppen des Polyesters reagieren können.

[0010] Die in diesen Zusammensetzungen verwendeten amorphen Polyester sind diejenigen, die aus aromatischen Dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure oder Isophthalsäure, und gegebenenfalls aliphatischen Dicar-

bonsäuren, wie Adipinsäure, und verschiedenen Polyolen, wie Neopentylglykol, Ethylenglykol, Trimethylolpropan usw. erhalten werden.

[0011] Diese Zusammensetzungen auf der Basis von amorphen Polyestern sind bei der Lagerung stabil und erzeugen Beschichtungen von ausgezeichneter Qualität, unter anderem eine Oberfläche ohne sichtbare Fehler und gute mechanische Eigenschaften. Unter diesen Zusamzensetzungen liefern die Zusammensetzungen auf der Basis von an Isophthalsäure reichen amorphen Polyestern Beschichtungen, die für ihre ausgezeichnete Leistung bei der Außenexposition sehr geschätzt werden.

[0012] Jedoch liefern diese Zusammensetzungen auf der Basis von amorphen Polyestern nach Härten Beschichtungen, die einen sehr hohen Glanz aufweisen. Der Glanz, gemessen unter einem Winkel von 60° gemäß der Norm ASTM D 523, ist oft höher als 90%.

[0013] Es wurden auch bereits pulverförmige Beschichtungszusammensetzungen vorgeschlagen, bei denen das Bindemittel einen semikristallinen Polyester enthält.

[0014] So besteht in dem europäischen Patent 521 992 das vorgeschlagene Bindemittel aus einem Gemisch von wenigstens einem semikristallinen Polyester mit einer Säurezahl von 10 bis 70 mg KOH pro Gramm und wenigstens einem amorphen Polyester mit einer Glasübergangstemperatur (Tg) von wenigstens 30°C und einer Säurezahl von 15 bis 90 mg KOH pro Gramm mit einem Vernetzungsmittel, das eine Epoxidverbindung, eine aktivierte Verbindung mit Hydroxyl- oder Thiolgruppen oder ein Oxazolin sein kann.

[0015] Die semikristallinen Polyester sind durch eine oder mehrere Glasübergangstemperaturen (Tg), die 55°C nicht übersteigen, und einen scharten Schmelzpunkt von 50 bis 200°C gekennzeichnet.

[0016] Gemäß diesem Patent unterscheiden sich die semikristallinen Polyester von den amorphen Polyestern durch die Tatsache, dass die semikristallinen Polyester eine heterogene Morphologie haben (sie enthalten ein Phasengemisch), opak und weiß bei Raumtemperatur sind, eine geringe Viskosität in der Schmelze aufweisen, in den organischen Lösungsmitteln unlöslicher sind und eine sehr große Regelmäßigkeit der Struktur aufweisen. Die in den Ausführungsbeispielen dieses Patents beschriebenen und verwendeten semikristallinen Polyester sind diejenigen, die durch Polykondensation aus Dicarbonsäuren, die einen aromatischen oder aliphatischen Ring enthalten, wie Terephthalsäure und 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, und aus gesättigten aliphatischen Diolen mit linearer Kette, wie 1,6-Hexandiol und 1,10-Decandiol, erhalten werden; man fügt dazu außerdem aliphatische Dicarbonsäuren mit linearer Kette, wie Adipinsäure, Bernsteinsäure oder 1,12-Dodecandisäure zu. Die verwendeten amorphen Polyester sind die Polyester mit Carboxylgruppen, die üblicherweise in den pulverförmigen Farben und Lacken verwendet werden; diese Polyester können reich an Isophthalsäure sein, um Beschichtungen zu erhalten, die für den Außenbereich bestimmt sind und eine gute Witterungsbeständigkeit haben.

[0017] Nach diesem Patent bringt die Gegenwart des semikristallinen Polyesters in dem Bindemittel eine Beschichtung mit einem ausgezeichneten Gesamtaussehen, frei von "Orangenhaut" und mit verbesserten mechanischen Eigenschaften hervor.

[0018] Jedoch, wie es die Tabelle I am Ende der Beschreibung dieses Patents zeigt, weisen die aus diesen Zusammensetzungen erhaltenen Beschichtungen alle einen sehr hohen Glanz auf; der Glanz, gemessen unter einem Winkel von 60° gemäß der Norm ASTM D 523, kann zwischen 82 und 87% variieren.

[0019] In dem amerikanischen Patent 5.373.084 werden pulverförmige wärmehärtbare Beschichtungszusammensetzungen vorgeschlagen, die als Bindemittel ein Gemisch eines speziellen semikristallinen Polyesters, eines amorphen Polyesters und eines Vernetzungsmittels umfassen. Die in diesem Patent vorgeschlagenen speziellen semikristallinen Polyester sind diejenigen, die erhalten werden durch Veresterung einer gesättigten aliphatischen Dicarbonsäure mit linearer Kette, hauptsächlich 1,12-Dodecandisäure, mit einem gesättigten aliphatischen Diol mit linearer Kette, hauptsächlich 1,6-Hexandiol, und indem man gegebenenfalls ein trifunktionelles Polyol, wie Trimethylolpropan oder Glycerin, oder eine trifunktionelle Polycarbonsäure, wie Trimellitsäure, zusetzt, um verzweigte Polyester zu erhalten. Diese semikristallinen Polyester haben eine Säure- oder Hydroxylzahl von etwa 20 bis 120, vorzugsweise etwa 30 bis 80 mg KOH pro Gramm und einen Schmelzpunkt von 40 bis 200°C, vorzugsweise von 60 bis 150°C. Die verwendeten amorphen Polyester sind die herkömmlichen amorphen Polyester mit Hydroxyl- oder Carboxylgruppen; diese Polyester haben vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur (Tg) von wenigstens 50°C und eine Hydroxyl- oder Säurezahl von etwa 25 bis 80 mg KOH pro Gramm. Man stellt jedoch fest, dass die einzigen, in diesem Patent beschriebenen und ver-

wendeten amorphen Polyester amorphe Polyester sind, die reich an Terephthalsäure sind, deren Säurebestandteil wenigstens 50 Mol-% Terephthalsäure enthält und deren Alkoholbestandteil wenigstens 50 Mol-% Neopentylglykol und bis zu 10 Mol-% Trimethylolpropan enthält; dagegen werden amorphe Polyester, die reich an Isophthalsäure sind, in diesem Patent nicht erwähnt.

[0020] Die in diesem Patent vorgeschlagenen speziellen semikristallinen Polyester wirken insbesondere als reaktive Weichmacher. In den Ausführungsbeispielen wird gezeigt, dass, wenn die pulverförmige Zusammensetzung eine geringe Menge des weichmachenden semikristallinen Polyesters enthält (höchstens 10 Gew.-%, berechnet in Bezug auf das Gesamtgewicht des amorphen Polyesters und semikristallinen Polyesters), die Zusammensetzung Beschichtungen mit verbesserten Eigenschaften liefert, in diesem Fall ein glattes Aussehen und mit wenig "Orangenhaut", einen Glanz, gemessen unter einem Winkel von 60° gemäß der Norm ASTM D 523, von 96 bis 97%, eine gute Stifthärte und ausgezeichnete mechanische Eigenschaften. Jedoch offenbart das amerikanische Patent 5.373.084 genauso wie das zuvor angeführte europäische Patent 521.992 nicht die Möglichkeit, Beschichtungen zu erhalten, die einen schwachen Glanz aufweisen, beispielsweise Beschichtungen, deren Glanz, gemessen unter einem Winkel von 60° gemäß der Norm ASTM D 523, geringer als 50% ist.

[0021] Die internationale Patentanmeldung WO 97/20895 betrifft pulverförmige wärmehärtbare Zusammensetzungen, die einen amorphen Polyester mit Carboxylgruppen und einen semikristallinen Polyester mit Carboxylgruppen umfassen.

[0022] Der amorphe Polyester besteht, bezogen auf die gesamten Säuren, aus 70 bis 100 Mol-% Isophthalsäure und 0 bis 30 Mol-% wenigstens einer weiteren aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Polycarbonsäure und, bezogen auf die gesamten Alkohole, aus 70 bis 100 Mol-% Neopentylglykol und/oder 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol und 0 bis 30 Mol-% wenigstens eines weiteren aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Polyols.

[0023] Der semikristalline Polyester besteht, bezogen auf die gesamten Alkohole, aus 85 bis 100 Mol-% 1,4-Cyclohexandiol und 0 bis 15 Mol-% wenigstens eines weiteren aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Polyols und, bezogen auf die gesamten Säuren, aus 85 bis 100 Mol-% einer aliphatischen gesättigten Dicarbonsäure mit linearer Kette mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen und 0 bis 15 Mol-% wenigstens einer weiteren aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Polycarbonsäure.

[0024] Diese Zusammensetzungen liefern Beschichtungen, deren Witterungsbeständigkeit bemerkenswert, deren mechanische Eigenschaften ausgezeichnet sind, aber deren Glanz hoch ist (85 bis 98% bei 60° gemäß der Norm ASTM D523).

[0025] Nun besteht aber mehr und mehr ein Bedarf, über wärmehärtbare pulverförmige Farben und Lacke verfügen zu können, die Beschichtungen liefern, die einen schwachen Glanz aufweisen, wie beispielsweise seidenmatte oder seidenglänzende Beschichtungen oder matte Beschichtungen, die unter anderem für die Beschichtung bestimmter Zubehörteile der Automobilindustrie, wie Radfelgen, Stoßstangen usw., oder auch für die Beschichtung von metallischen Platten und Trägern, die in der Bauwirtschaft verwendet werden, verwendbar sind.

[0026] Es wurden bereits verschiedene Verfahren vorgeschlagen, um pulverförmige Farben und Lacke zu erhalten, die Beschichtungen liefern, die einen schwachen Glanz aufweisen. Jedoch hat die Erfahrung gezeigt, dass es schwierig ist, eine Farbe oder einen Lack herzustellen, die/der unter den üblichen Bedingungen der Extrusion und des Härtens vollkommen zuverlässig und reproduzierbar eine matte oder seidenmatte Oberfläche liefern kann. Gemäß einem dieser Verfahren führt man in die Zusammensetzung des Pulvers zusätzlich zu dem Bindemittel und den herkömmlichen Pigmenten ein oder mehrere spezielle Mattierungsmittel, wie Siliciumdioxid, Talk, Kreide und Metallsalze ein. Jedoch ist die Verminderung des Glanzes oft unzureichend und man stellt eine deutliche Verschlechterung der Eigenschaften der Farbüberzüge fest, wie beispielsweise eine mangelnde Haftung auf dem Metallsubstrat. Um diese Nachteile zu beheben, wird in dem europäischen Patent 165.207 vorgeschlagen, Wachse, beispielsweise ein Polyolefinwachs, und Metallsalze (beispielsweise Zink-2-benzothiazolethiolat) in pulverförmige wärmehärtbare Zusammensetzungen auf der Basis von Polyestern mit Carboxylendgruppen und Epoxidverbindungen, wie Triglycidylisocyanurat, zuzusetzen. Desgleichen werden in dem amerikanischen Patent 4.242.253 als Zusätze Calciumcarbonat und fein verteilte Polypropylenteilchen vorgeschlagen, um Beschichtungen mit schwachem Glanz herzustellen. Der Nachteil dieses Systems ist, dass die anorganischen Füllstoffe, die oft in großen Mengen zugesetzt werden, die bei der Herstellung der Pulver verwendeten Extruder beschädigen können und dem gewünschten Oberflächenaussehen der erhaltenen Beschichtung schaden, die oft ein raues und unregelmäßige Aussehen aufweist. Im Übrigen wandern

die zugesetzten Wachse leicht zur Oberfläche, was inakzeptable Veränderungen des Mattierungsgrads der Beschichtung im Lauf ihrer natürlichen Alterung bewirkt. Außerdem hat die Tatsache, zusätzliche Füllstoffe in großen Mengen zusetzen zu müssen, zusätzliche Kosten zur Folge und stellt an sich einen Nachteil dar.

[0027] Gemäß dem amerikanischen Patent 3.842.035 ist bekannt, eine matte Oberfläche herzustellen, indem man eine Beschichtungszusammensetzung verwendet, die durch trockenes Mischen von zwei pulverförmigen wärmehärtbaren Zusammensetzungen, die getrennt extrudiert wurden, erhalten wird. Eine von ihnen ist eine langsam härtende Zusammensetzung (lange Gelzeit) und die andere eine Zusammensetzung, die schnell härtet (kurze Gelzeit). Durch dieses System ist es möglich, nach Härten eine matte Beschichtung zu erhalten, ohne dass es notwendig ist, der pulverförmigen Zusammensetzung ein spezielles Mattierungsmittel zuzusetzen. Der Hauptnachteil dieses Systems ist, dass es das trockene Mischen großer Mengen von bereits formulierten Pulvern erfordert, was nicht einfach durchzuführen ist, vor allem in industriellem Maßstab. Außerdem ist es, da dieses Mischen nicht kontinuierlich erfolgen kann, sondern nur in Pulverchargen, nicht einfach, den gleichen Mattierungsgrad für die Beschichtungen zu erzielen, wenn man von einer Pulvercharge zur anderen übergeht. Schließlich kann das Pulver, das nach einem ersten Versprühen wiedergewonnen und als Farbe wiederverwendet wird, nicht die gleiche Zusammensetzung haben, die das Pulver beim ersten Versprühen hatte, was ebenfalls eine Veränderung im erzielten Mattierungsgrad zur Folge hat.

[0028] Es gibt noch weitere Systeme, die dazu bestimmt sind, matte Beschichtungen zu erhalten, bei denen man sich zweier Polymere von unterschiedlicher Art oder Reaktivität sowie eines oder mehrerer Vernetzungsmittel bedient, um zwei unterschiedliche Vernetzungsmechanismen oder zwei sehr verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten auszulösen. In diesen Systemen wird im Unterschied zu dem in dem amerikanischen Patent 3.842.035 beschriebenen Verfahren die Herstellung des Pulvers in einem einzigen Schritt ausgeführt. Dann ist es möglich, in einer einzigen Extrusion eine pulverförmige Farbe oder einen pulverförmigen Lack herzustellen, die/der Beschichtungen mit sehr geringem Glanz bilden kann.

[0029] Als Beispiel wird in der japanischen Patentanmeldung 154.771/88 eine Harzzusammensetzung für eine pulverförmige matte Farbe beschrieben, die ein Gemisch eines verzweigten Polyesters mit Hydroxylgruppen, der eine hohe Hydroxylzahl hat, mit einem weiteren Polyester mit Hydroxylgruppen, der eine kleinere Hydroxylzahl hat, in festgelegten Anteilen und ein blockiertes Isocyanat als Vernetzungsmittel umfasst. Diese Zusammensetzung liefert eine matte Beschichtung, die gute mechanische Eigenschaften und eine gute Witterungsbeständigkeit besitzt. In der internationalen Patentanmeldung WO 92/01756 werden pulverförmige Beschichtungszusammensetzungen beschrieben, die ein Gemisch umfassen, das gleichzeitig (1) einen semikristallinen Polyester mit Hydroxylgruppen, der eine Hydroxylzahl von 20 bis 100 hat, (2) einen amorphen Polyester mit Hydroxylgruppen, der eine Hydroxylzahl von 20 bis 120 hat, (3) ein Acrylpolymer mit Hydroxylgruppen und (4) ein blockiertes Polyisocyanat als Vernetzungsmittel enthält. Die verwendeten semikristallinen Polyester sind diejenigen, bei denen der Säurebestandteil 85 bis 95 Mol-% Terephthalsäure und 5 bis 15 Mol-% 1,4-Cyclohexandicarbonsäure enthält und bei denen der Alkoholbestandteil ein aliphatisches Diol mit linearer Kette enthält.

[0030] Aus diesen Zusammensetzungen erhält man Beschichtungen mit schwachem Glanz (der Glanz, gemessen unter einem Winkel von 60° gemäß der Norm ASTM D 523, übersteigt 35% nicht), mit guten mechanischen Eigenschaften und einer guten Stifthärte. In der europäischen Patentanmeldung 366.608 werden pulverförmige Farben beschrieben, die in einer Extrusion erhalten werden und matte Beschichtungen liefern, aber diese enthalten zwei Vernetzungsmittel. Diese pulverförmigen Farben enthalten ein Epoxyharz, insbesondere Bisphenol A-diglycidylether, eine Polycarbonsäure, wie beispielsweise 2,2,5,5-Tetra(β-carboxyethyl)-cyclopentanon, als erstes Vernetzungsmittel und einen gesättigten Polyester mit Carboxylendgruppen, Tolylbiguanid oder Dicyandiamid als zweites Vernetzungsmittel.

[0031] Schließlich ist die Verwendung von aktiven Verbindungen in zwei verschiedenen Reaktionssystemen für die Herstellung von matten Beschichtungen beispielsweise in dem europäischen Patent 104.424 beschrieben. In diesem Patent wird die Herstellung eines Pulvers vorgeschlagen, indem man nur eine einzige Extrusion durchführt. Dieses Pulver enthält als Bindemittel zugleich ein Harz mit Hydroxylgruppen, wie einen Polyester mit Hydroxylgruppen, und eine Polyepoxidverbindung, wie Triglycidyl-isocyanurat, und sie enthält ein spezielles Vernetzungsmittel, das in seinem Molekül zugleich Carboxylgruppen (um mit der Epoxidverbindung zu reagieren) und blockierte Isocyanatgruppen (um mit dem Harz, das Hydroxylgruppen enthält, zu reagieren) umfasst.

[0032] Der Hauptnachteil der in den zuvor angeführten Patenten beschriebenen, in einer Extrusion erhaltenen pulverförmigen Farben und Lacke ist, dass die Eigenschaften der erhaltenen Pulver sehr empfindlich ge-

genüber Veränderungen der Extrusionsbedingungen, wie die Extrusionstemperatur, der Schergradient usw., sind, und da das genaue Einstellen dieser Bedingungen nicht leicht ist, ist es schwierig, aus einer gut definierten Zusammensetzung konstant Beschichtungen mit dem gleichen Mattierungsgrad herzustellen. Insbesondere ist es das Problem, eine Zusammensetzung zu finden, die unter den üblichen Extrusionsbedingungen vollständig zuverlässig und reproduzierbar eine Beschichtung mit schwachem Glanz erzeugt.

[0033] In dem europäischen Patent 551.064 wird vorgeschlagen, dieses Problem zu lösen, indem man pulverförmige wärmehärtbare Beschichtungszusammensetzungen verwendet, die als Bindemittel ein Gemisch eines linearen Polyesters mit Carboxylgruppen, der eine Säurezahl zwischen 20 und 50 mg KOH pro Gramm hat, und eines Acrylcopolymers mit Glycidylgruppen, das aus 5 bis 30 Gew.-% Glycidyl-acrylat oder -methacrylat und 70 bis 95 Gew.-% Methylmethacrylat erhalten wird, enthalten. Diese pulverförmigen Zusammensetzungen ermöglichen den Erhalt von Beschichtungen mit guter Qualität, die einen sehr schwachen Glanz aufweisen. Der Glanz, gemessen unter einem Winkel von 60° gemäß der Norm ASTM D 523, ist nämlich immer geringer als 15%. Außerdem weisen diese matten Beschichtungen eine glatte Oberfläche ohne Fehler, eine gute Haftung auf den Metalloberflächen und eine ausgezeichnete Witterungsbeständigkeit auf. Zudem sind die Eigenschaften dieser Pulver nur wenig oder gar nicht empfindlich gegenüber den Veränderungen der Extrusionsbedingungen, was bewirkt, dass eine bestimmte Zusammensetzung praktisch immer eine matte Beschichtung mit fast dem gleichen Mattierungsgrad erzeugt.

[0034] Jedoch hat es sich erwiesen, dass die aus diesen Zusammensetzungen erhaltenen matten Beschichtungen keine mechanischen Deformationen vertragen, da die mechanischen Eigenschaften dieser Beschichtungen unzureichend sind, insbesondere die Festigkeit bei direktem und inversem Schlag.

[0035] Folglich sieht man, dass die verschiedenen, bislang zum Erhalt von Beschichtungen mit schwachem Glanz vorgeschlagenen pulverförmigen Zusammensetzungen alle noch einige Nachteile aufweisen.

[0036] Es besteht folglich weiter ein Bedarf, über pulverförmige wärmehärtbare Zusammensetzung zu verfügen, die Beschichtungen mit schwachem Glanz, die nicht die Mängel der Zusammensetzungen des Stands der Technik aufweisen, erzeugen können.

[0037] Gemäß der vorliegenden Erfindung hat man überraschend entdeckt, dass es unter Verwendung eines Gemischs eines amorphen Polyesters mit Carboxylgruppen, der reich an Isophthalsäure ist, mit einem semikristallinen Polyester mit Carboxylgruppen, der spezieller aus einer gesättigten aliphatischen Dicarbonsäure mit linearer Kette und einem gesättigten aliphatischen Diol mit linearer oder cyclischer Kette hergestellt wird, und einem geeigneten Vernetzungsmittel als Bindemittel möglich ist, pulverförmige wärmehärtbare Zusammensetzungen zu erhalten, die Beschichtungen mit schwachem Glanz vollkommen zuverlässig und reproduzierbar erzeugen können, die gute mechanische Eigenschaften und eine ausgezeichnete Witterungsbeständigkeit besitzen.

[0038] Die vorliegende Erfindung hat folglich pulverförmige wärmehärtbare Beschichtungszusammensetzungen zum Gegenstand, die als Bindemittel ein Gemisch eines amorphen Polyesters, eines semikristallinen Polyesters und eines Vernetzungsmittels umfassen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass das Bindemittel umfasst

(a) einen an Isophthalsäure reichen amorphen Polyester mit Carboxylgruppen, hergestellt aus einem Säurebestandteil, der 55 bis 100 Mol-% Isophthalsäure, 0 bis 45 Mol-% wenigstens einer von Isophthalsäure verschiedenen Dicarbonsäure und 0 bis 10 Mol-% einer Polycarbonsäure mit wenigstens 3 Carboxylgruppen umfasst, und einem Alkoholbestandteil, der 60 bis 100 Mol-% Neopentylglykol, 0 bis 40 Mol-% wenigstens einer von Neopentylglykol verschiedenen Dihydroxylverbindung und 0 bis 10 Mol-% einer Polyhydroxylverbindung mit wenigstens 3 Hydroxylgruppen umfasst, wobei besagter amorpher Polyester eine Glasübergangstemperatur (Tg) von wenigstens 50°C und eine Säurezahl von 15 bis 100 mg KOH/g hat,

(b) einen semikristallinen Polyester mit Carboxylgruppen, hergestellt entweder

(b1) aus einer gesättigten aliphatischen Dicarbonsäure mit linearer Kette mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen und einem gesättigten aliphatischen Diol mit linearer Kette mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls einer Polycarbonsäure mit wenigstens 3 Carboxylgruppen oder einem Polyol mit wenigstens 3 Hydroxylgruppen oder

(b2) aus 40 bis 100 Mol-% einer gesättigten aliphatischen Dicarbonsäure mit linearer Kette, ausgewählt unter 1,11-Undecandisäure, 1,12-Dodecandisäure, 1,13-Tridecandisäure, 1,15-Pentadecandisäure und 1,16-Hexadecandisäure, und 0 bis 60 Mol-% einer gesättigten aliphatischen Dicarbonsäure mit linearer Kette mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen, berechnet auf die Gesamtheit der Dicarbonsäuren, einem cycloaliphatischen Diol mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls einer Polycarbonsäure mit wenigstens 3

Carboxylgruppen oder einem Polyol mit wenigstens 3 Hydroxylgruppen oder
(b3) aus 40 bis 100 Mol-% 1,14-Tetradecandisäure und 0 bis 60 Mol-% einer aliphatischen Dicarbonsäure mit linearer Kette mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen, berechnet auf die Gesamtheit der Dicarbonsäuren, Cyclohexandimethanol und gegebenenfalls einer Polycarbonsäure mit wenigstens 3 Carboxylgruppen oder einem Polyol mit wenigstens 3 Hydroxylgruppen, wobei besagte semikristalline Polyester einen Schmelzpunkt (Tm) von wenigstens 40°C und eine Säurezahl von 5 bis 50 mg KOH/g haben, und
(c) ein Vernetzungsmittel.

[0039] Die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendeten, an Isophthalsäure reichen amorphen Polyester mit Carboxylgruppen sind Polyester mit einem hohen Gehalt an Isophthalsäure, die üblicherweise in den Formulierungen von pulverförmigen Farben und Lacken für die Herstellung von Beschichtungen, die ausgezeichnete Leistungen bei der Außenexposition bieten, verwendet werden.

[0040] Erfindungsgemäß muss der Säurebestandteil dieser an Isophthalsäure reichen amorphen Polyester wenigstens 55 Mol-% Isophthalsäure enthalten und er kann sogar vollständig aus Isophthalsäure bestehen (100 Mol-%).

[0041] Der Säurebestandteil dieser amorphen Polyester kann außerdem bis zu 45 Mol-% einer aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäure, die von Isophthalsäure verschieden ist, wie Terephthalsäure, Phthalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, 1,3- und 1,4-Cyclohexandicarbonsäure und die Gemische dieser Verbindungen, und bis zu 10 Mol-% einer Polycarbonsäure mit wenigstens 3 Carboxylgruppen, wie Trimellitsäure und Pyromellitsäure, enthalten. Diese Säuren können in Form der freien Säure oder gegebenenfalls in Form des Anhydrids oder auch in Form eines Esters mit einem niedrigen aliphatischen Alkohol verwendet werden.

[0042] Der Alkoholbestandteil dieser amorphen Polyester muss wenigstens 60 Mol-% Neopentylglykol enthalten, er kann sogar vollständig aus Neopentylglykol bestehen (100 Mol-%). Der Alkoholbestandteil dieser amorphen Polyester kann außerdem bis zu 40 Mol-% einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dihydroxylverbindung, die von Neopentylglykol verschieden ist, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, hydriertes Bisphenol A, Hydroxypivalinsäure-Neopentylglykolester und die Gemische dieser Verbindungen, und bis zu 10 Mol-% einer Polyhydroxylverbindung mit wenigstens 3 Hydroxylgruppen, wie Trimethylolpropan, Di-trimethylolpropan, Pentaerythrit und ihre Gemische, enthalten.

[0043] Die an Isophthalsäure reichen amorphen Polyester mit Carboxylgruppen, die erfindungsgemäß verwendet werden können, haben eine Säurezahl von 15 bis 100 mg KOH pro Gramm, vorzugsweise 30 bis 70 mg KOH pro Gramm und weisen eine Glasübergangstemperatur (Tg) auf, die wenigstens 50°C beträgt, damit die Polyester bei der Temperatur der Zwischenlagerung (20 bis 50°C) fest bleiben, und die vorzugsweise von 50 bis 80°C variiert. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts (Mn) dieser amorphen Polyester liegt zwischen 1.100 und 11.500 und vorzugsweise zwischen 1.600 und 8.500. Die Viskosität in der Schmelze (gemessen mit dem Kegel/Platte-Viskosimeter gemäß der Norm ASTM D 4287-88) dieser amorphen Polyester kann von 100 bis 15.000 mPa·s bei 200°C variieren.

[0044] Die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendeten semikristallinen Polyester mit Carboxylgruppen sind semikristalline Polyester mit einem speziellen chemischen Aufbau.

[0045] Die Polyester (b1) werden durch Polyveresterung einer gesättigten aliphatischen Dicarbonsäure mit linearer Kette mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen mit einem gesättigten aliphatischen Diol mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen hergestellt. Vorzugsweise sind diese Polyester linear, aber man kann auch verzweigte Polyester verwenden, in die die Verzweigung durch eine Polycarbonsäure mit wenigstens 3 Carboxylgruppen, wie Trimellitsäure oder Pyromellitsäure, oder ein Polyol, wie Trimethylolpropan, Di-trimethylolpropan und Pentaerythrit, eingeführt wird, wobei diese Verbindungen in einer Menge von 0 bis 10 Mol-% der Gesamtheit der Monomere verwendet werden.

[0046] Beispiele für gesättigte aliphatischen Dicarbonsäuren mit linearer Kette, die verwendet werden können, sind Bernsteinsäure, Glutarsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure und 1,12-Dodecandisäure. Diese Säuren können im Gemisch verwendet werden, aber sie werden bevorzugt allein verwendet. 1,12-Dodecandisäure ist bevorzugt. Beispiele für gesättigte aliphatische Diole mit linearer Kette, die verwendet werden können, sind Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,14-Tetradecandiol und

1,16-Hexadecandiol.

[0047] Diese Diole können im Gemisch verwendet werden, aber sie werden bevorzugt allein verwendet. 1,6-Hexandiol wird bevorzugt verwendet.

[0048] Die semikristallinen Polyester (b2) werden aus 40 bis 100 Mol-% einer gesättigten aliphatischen Dicarbonsäure mit linearer Kette, die ausgewählt ist unter 1,11-Undecandisäure, 1,12-Dodecandisäure, 1,13-Tridecandisäure, 1,15-Pentadecandisäure und 1,16-Hexadecandisäure, und 0 bis 60 Mol-% einer gesättigten aliphatischen Dicarbonsäure mit linearer Kette mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen, berechnet auf die Gesamtheit dieser Dicarbonsäuren, hergestellt. Es ist auch möglich, 40 bis 95 Mol-% der Säure mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen und 5 bis 60 Mol-% der Säure mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen zu verwenden. Der Alkoholbestandteil dieser Polyester ist ein cycloaliphatisches Diol mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise sind diese Polyester linear, aber man kann auch verzweigte Polyester verwenden, in die die Verzweigung durch eine Polycarbonsäure mit wenigstens 3 Carboxylgruppen, wie Trimellitsäure oder Pyromellitsäure, oder ein Polyol, wie Trimethylolpropan, Di-trimethylolpropan und Pentaerythrit, eingeführt wird. Diese Verbindungen mit wenigstens 3 Funktionen werden in einer Menge von 0 bis 10 Mol-% der Gesamtheit der Monomere, die in die Zusammensetzung des Polyesters eingehen, verwendet.

[0049] Beispiele für gesättigte aliphatische Dicarbonsäuren mit linearer Kette sind 1,10-Decandisäure, 1,11-Undecandisäure, 1,12-Dodecandisäure, 1,13-Tridecandisäure, 1,15-Pentadecandisäure und 1,16-Hexadecandisäure. 1,12-Dodecandisäure wird bevorzugt verwendet, allein oder im Gemisch.

[0050] Beispiele für gesättigte aliphatische Dicarbonsäuren mit linearer Kette mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen, die verwendet werden können, sind Bernsteinsäure, Glutarsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure. Diese Säuren können im Gemisch verwendet werden, aber sie werden bevorzugt allein verwendet. Beispiele für cycloaliphatische Diole mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen, die verwendet werden können, sind 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, hydriertes Bisphenol A, 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cylobutandiol und 4,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]-decan.

[0051] Diese Diole können im Gemisch verwendet werden, aber sie werden vorzugsweise allein verwendet. Vorzugsweise verwendet man 1,4-Cyclohexandiol oder Cyclohexandimethanol.

[0052] Die semikristallinen Polyester mit Carboxylgruppen, die erfindungsgemäß verwendet werden können, haben eine Säurezahl von 5 bis 50 mg KOH pro Gramm, vorzugsweise 5 bis 30 mg KOH pro Gramm; vorzugsweise haben diese Polyester eine Hydroxylzahl, die 5 mg KOH pro Gramm nicht übersteigt.

[0053] Diese semikristallinen Polyester sind bei Raumtemperatur feste Produkte, die durch einen Schmelzpunkt (Tm) zwischen 40 und 90°C gekennzeichnet sind.

[0054] Das Zahlenmittel des Molekulargewichts ($\overline{Mn}$) dieser semikristallinen Polyester liegt zwischen 2.200 und 25.000 und vorzugsweise zwischen 2.800 und 11.220. Die Viskosität in der Schmelze (gemessen mit dem Kegel/Platte-Viskosimeter gemäß der Norm ASTM D 4287-88) dieser semikristallinen Polyester kann von 50 mPa·s bei 100°C bis 10.000 mPa·s bei 150°C variieren.

[0055] Man hat überraschenderweise festgestellt, dass nur die pulverförmigen wärmehärtbaren Zusammensetzungen, die gleichzeitig einen an Isophthalsäure reichen amorphen Polyester und einen speziellen semikristallinen Polyester, der durch Polyveresterung einer gesättigten aliphatischen Dicarbonsäure mit linearer Kette mit einem gesättigten aliphatischen Diol mit linearer oder cycloaliphatischer Kette, wie zuvor im Detail beschrieben, hergestellt wird, enthalten, Beschichtungen mit schwachem Glanz oder matte Beschichtungen liefern können, die gute mechanische Eigenschaften und eine ausgezeichnete Witterungsbeständigkeit aufweisen. Es wurde nämlich beobachtet, dass Pulver mit identischer Zusammensetzung, in denen aber der an Isophthalsäure reiche amorphe Polyester durch einen an Terephthalsäure reichen amorphen Polyester vom Typ derjenigen, die in dem amerikanischen Patent 5.373.084 beschrieben und verwendet werden, ersetzt ist, nach Härten eine Beschichtung ergeben, die einen sehr hohen Glanz aufweist (Vergleichsbeispiel I). Desgleichen wurde beobachtet, dass Pulver mit identischer Zusammensetzung, in denen aber der erfindungsgemäße spezielle semikristalline Polyester durch einen nicht erfindungsgemäßen semikristallinen Polyester vom Typ derjenigen, die in dem europäischen Patent 521.992 beschrieben und verwendet werden und der im Wesentlichen auf Terephthalsäure und 1,6-Hexandiol basiert, ersetzt ist, nach Härten auch eine Beschichtung liefern, die einen sehr hohen Glanz aufweist (Vergleichsbeispiele II und III).

[0056] Die erfindungsgemäßen, an Isophthalsäure reichen amorphen Polyester und die semikristallinen Polyester, die verwendet werden, werden gemäß den herkömmlichen Verfahren zur Synthese der Polyester hergestellt, indem man einen Säureüberschuss, bezogen auf den Alkohol, verwendet, um einen Polyester mit Carboxylgruppen zu erhalten, der die gewünschte Säurezahl hat.

[0057] Die an Isophthalsäure reichen amorphen Polyester mit Carboxylgruppen können gemäß Syntheseverfahren in einer oder zwei Stufen hergestellt werden. In diesem letzteren Fall stellt man in der ersten Stufe einen Polyester mit Hydroxylgruppen aus einerseits Isophthalsäure und gegebenenfalls einer oder mehreren weiteren, von Isophthalsäure verschiedenen Polycarbonsäuren (oder ihren funktionellen Derivaten) und andererseits einem Überschuss an Neopentylglykol und gegebenenfalls einer oder mehreren weiteren Di- und/oder Polyhydroxylverbindungen her und in der zweiten Stufe verestert man den so erhaltenen Polyester mit Hydroxylgruppen mit einer geeigneten Dicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure, um einen an Isophthalsäure reichen amorphen Polyester mit Carboxylgruppen zu erhalten.

[0058] Die semikristallinen Polyester mit Carboxylgruppen werden im Allgemeinen gemäß einem Verfahren in einer Stufe aus einem geeigneten aliphatischen oder cycloaliphatischen Diol und einem Überschuss der geeigneten aliphatischen Dicarbonsäure hergestellt, indem man in dem Fall, wo man einen verzweigten semikristallinen Polyester erhalten möchte, dem Reaktionsgemisch gegebenenfalls eine Polycarbonsäure oder ein Polyol zusetzt.

[0059] Man führt im Allgemeinen die Synthese dieser Polyester in einem herkömmlichen Reaktor aus, der mit einem Rührer, einer Zuleitung für Inertgas (beispielsweise Stickstoff), einer Destillationskolonne, die mit einem Kühler verbunden ist, und einem Thermometer, das an einen Temperaturregler angeschlossen ist, ausgestattet ist.

[0060] Die Veresterungsbedingungen sind herkömmlich, nämlich dass man einen üblichen Veresterungskatalysator verwenden kann, entweder ein Zinnderivat, wie Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinnoxid oder n-Butylzinn-trioctanoat, oder ein Titanderivat, wie Tetrabutyltitanat, in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-% der Reaktanten. Man kann dazu gegebenenfalls ein Antioxidationsmittel vom Phenoltyp, wie Irganox 1010 (verkauft von Ciba-Geigy), allein oder im Gemisch mit einem Stabilisator, wie beispielsweise Tributylphosphit, in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-% der Reaktanten zusetzen.

[0061] Die Polyveresterung wird im Allgemeinen bei einer Temperatur, die man allmählich von etwa 130°C auf etwa 180 bis 250°C steigert, erst unter Normaldruck, dann unter vermindertem Druck ausgeführt, wobei man diese Temperatur bis zum Erhalt eines Polyesters, der die gewünschte Hydroxyl- und/oder Säurezahl aufweist, beibehält. Wenn man in zwei Stufen vorgeht, um die an Isophthalsäure reichen amorphen Polyester herzustellen, lässt man das Reaktionsgemisch, das den Polyester mit Hydroxylgruppen, der in der ersten Stufe bei etwa 200°C erhalten wird, enthält, abkühlen, man setzt die gewünschte Menge an Dicarbonsäure zu, man bringt die Temperatur auf 230–240°C und man behält diese Temperatur zuerst unter Normaldruck, dann unter verrninderten Druck bis zum Erhalt eines amorphen Polyesters mit Carboxylgruppen, der die gewünschte Säurezahl hat, bei.

[0062] Der Veresterungsgrad wird durch Bestimmung der im Verlauf der Reaktion gebildeten Wassermenge und der Eigenschaften des erhaltenen Polyesters, beispielsweise die Säurezahl, die Hydroxylzahl, das Molekulargewicht, die Glasübergangstemperatur (Tg), der Schmelzpunkt (Tm) und die Viskosität in der Schmelze, verfolgt.

[0063] Am Ende der Synthese, wenn der Polyester noch in geschmolzenem Zustand ist, kann man dazu gegebenenfalls einen an sich bekannten Vernetzungskatalysator in einer Menge von 0,01 bis 1,5% des Gewichts des Polyesters zusetzen. Diese Katalysatoren können vom Amintyp, wie 2-Phenylimidazolin, vom Phosphintyp, wie Triphenylphosphin, oder Ammonium- oder Phosphoniumsalze, wie Tetrapropylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Benzyltriphenylphosphoniumchlorid oder Ethyltriphenylphosphoniumbromid, sein. Dann nimmt man den Polyester aus dem Reaktor heraus, man gießt ihn zu einer dicken Schicht, man lässt ihn abkühlen und man zerkleinert ihn zu Körnern mit einer mittleren Größe, die von einer mm-Fraktion bis zu einigen mm geht.

[0064] Der an Isophthalsäure reiche amorphe Polyester mit Carboxylgruppen, der semikristalline Polyester mit Carboxylgruppen und das Vernetzungsmittel bilden zusammen das Basisbindemittel der erfindungsgemäßen pulverförmigen wärmehärtbaren Beschichtungszusammensetzungen.

[0065] In den erfindungsgemäßen pulverförmigen wärmehärtbaren Beschichtungszusammensetzungen stellt die Menge an an Isophthalsäure reichem amorphen Polyester im Allgemeinen etwa +50 bis 87 Gew.-% und die Menge an semikristallinem Polyester etwa 13 bis 40 Gew.-% dar, berechnet in Bezug auf das Gesamtgewicht des amorphen Polyesters und semikristallinen Polyesters. Es wurde jedoch beobachtet, dass der Glanz der erhaltenen Beschichtungen, gemessen unter einem Winkel von 60° gemäß der Norm ASTM D 523, abnimmt, wenn die Menge an amorphem Polyester abnimmt und die Menge an semikristallinem Polyester zunimmt. Deshalb stellt in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen die Menge an an Isophthalsäure reichem amorphem Polyester vorzugsweise 60 bis 82 Gew.-% und die Menge an semikristallinem Polyester vorzugsweise 18 bis 40 Gew.-% dar, berechnet in Bezug auf das Gesamtgewicht des amorphen Polyesters und semikristallinen Polyesters.

[0066] Die Vernetzungsmittel, die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden können, sind alle organischen Verbindungen mit funktionellen Gruppen, die mit den Carboxylgruppen der Polyester reagieren können, um die Vernetzung des Bindemittels zu bewirken. Typische Vernetzungsmittel sind beispielsweise die Polyepoxidverbindungen und die β-Hydroxyalkylamide. Besonders bevorzugte Vernetzungsmittel sind Diglycidylisocyanurat (Araldite PT 810, verkauft von Ciba-Geigy), das 75/25-Gemisch von Diglycidylterephthalat und Triglycidyltrimellitat (Araldite PT 910, verkauft von Ciba-Geigy), die Acrylcopolymere mit Glycidylgruppen, wie GMA 252, verkauft von ESTRON, und Bis(N,N-dihydroxyethyl)adipamid (PRIMID XL 552, verkauft von EMS).

[0067] In den erfindungsgemäßen pulverförmigen wärmehärtbaren Beschichtungszusammensetzungen ist das Mengenverhältnis zwischen dem amorphen Polyester und semikristallinen Polyester mit Carboxylgruppen einerseits und dem Vernetzungsmittel andererseits so, dass 0,5 bis 1,5 Äquivalente Carboxylgruppen pro Äquivalent funktionelle Gruppen (beispielsweise Epoxygruppen) in dem Vernetzungsmittel vorliegen.

[0068] Man verwendet das Vernetzungsmittel bevorzugt in einer Menge von etwa 4 bis 25 Gew.-%, berechnet in Bezug auf das Gesamtgewicht des Bindemittels.

[0069] Die erfindungsgemäßen pulverförmigen Beschichtungszusammensetzungen enthalten folglich im Allgemeinen als Bindemittel (a) 45 bis 83 Gew.-% an Isophthalsäure reichen amorphen Polyester, (b) 13 bis 30 Gew.-% semikristallinen Polyester und (c) 4 bis 25 Gew.-% Vernetzungsmittel und bevorzugt (a) 45 bis 78 Gew.-% an Isophthalsäure reichen amorphen Polyester, (b) 18 bis 30 Gew.-% semikristallinen Polyester und (c) 4 bis 25 Gew.-% Vernetzungsmittel.

[0070] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auch auf die Verwendung der erfindungsgemäßen pulverförmigen wärmehärtbaren Beschichtungszusammensetzungen für die Herstellung von pulverförmigen Lacken und Farben, die Beschichtungen mit schwachem Glanz, vorzugsweise matte Beschichtungen liefern, sowie auf die pulverförmigen Lacke und Farben, die mittels dieser Zusammensetzungen erhalten werden.

[0071] Die erfindungsgemäßen pulverförmigen Lacke und Farben können hergestellt werden, indem man den an Isophthalsäure reichen amorphen Polyester, den semikristallinen Polyester und das Vernetzungsmittel mit den verschiedenen, üblicherweise für die Herstellung von pulverförmigen Lacken und Farben verwendeten Hilfssubstanzen homogen mischt.

[0072] Dieses Homogenisieren wird beispielsweise ausgeführt, indem man zuerst bei Raumtemperatur den amorphen Polyester, den semikristallinen Polyester, das Vernetzungsmittel und die verschiedenen Hilfssubstanzen in einem Mischer, beispielsweise einem Trommelmischer, trocken mischt und indem man dann das so erhaltene Gemisch in einen Extruder, beispielsweise einen Einschneckenextruder vom Typ Buss-Ko-Kneter oder einen Doppelschneckenextruder vom Typ PRISM oder A.P.V., überführt, um darin in geschmolzener Phase bei einer Temperatur, die im Bereich von 80 bis 150°C liegt, zu homogenisieren. Dann lässt man das Extrudat abkühlen, man zerkleinert es und man siebt es, um ein Pulver zu erhalten, dessen Teilchengröße zwischen 10 und 150 Mikrometern liegt.

[0073] Wenn man es wünscht, können der an Isophthalsäure reiche amorphe Polyester und der semikristalline Polyester zuvor in geschmolzenem Zustand in dem Synthesereaktor oder in einem Extruder, wie ein Extruder BETOL BTS 40, gemischt werden, bevor sie für das trockene Mischen bei Raumtemperatur in Form eines Gemischs zu den anderen Bestandteilen der Zusammensetzung zugesetzt werden. Es ist jedoch praktischer, die beiden Polyester getrennt zu den anderen Bestandteilen der pulverförmigen Zusammensetzung zuzusetzen.

[0074] Die Hilfssubstanzen, die den pulverförmigen wärmehärtbaren Beschichtungszusammensetzungen zugesetzt werden können, sind beispielsweise Pigmente und Farbstoffe, wie Titandioxid, die Eisenoxide, Zinkoxid usw., die Metallhydroxide, die Metallpulver, die Sulfide, die Sulfate, die Carbonate, die Silikate, wie beispielsweise Ammoniumsilikat, Ruß, Talk, die Kaoline, die Baryte, Eisenblau, Bleiblau, organisches Rot, organisches Braun usw., Mittel zur Regulierung der Fließfähigkeit, wie Resiflow PV5 (von WORLEE), Modaflow (von MONSANTO) oder Acronal 4F (von BASF) und Entlüftungsmittel, wie Benzoin usw. Diese Hilfssubstanzen werden in üblichen Mengen verwendet, wobei es sich versteht, dass man, wenn die erfindungsgemäßen wärmehärtbaren Zusammensetzungen als Lacke verwendet werden, die Zugabe von trübenden Substanzen unterlässt. Man kann auch Verbindungen, die ultraviolette Strahlen absorbieren, wie Tinuvin 900 von Ciba-Geigy, und Lichtstabilisatoren auf der Basis von Aminen mit sterischer Hinderung, wie Tinuvin 144 von Ciba-Geigy, zusetzen.

[0075] Die vorliegende Erfindung hat auch ein Verfahren zum Erhalt einer Beschichtung mit schwachem Glanz auf einem Gegenstand, bei dem man auf besagten Gegenstand eine erfindungsgemäße pulverförmige wärmehärtbare Beschichtungszusammensetzung, wie oben beschrieben, aufbringt und man den so beschichteten Gegenstand bei hoher Temperatur über eine zum Erzielen der vollständigen Vernetzung der Beschichtung ausreichende Dauer härtet, zum Gegenstand.

[0076] Die pulverförmigen wärmehärtbaren Beschichtungszusammensetzungen können auf Gegenstände unterschiedlicher Formen und Größen, insbesondere auf Gegenstände aus Glas, aus Keramik und aus Metall, wie Stahl und Aluminium, durch an sich zur Abscheidung von Pulvern bekannte Verfahren aufgebracht werden, das heißt durch Aufbringen mit der Spritzpistole in einem elektrostatischen Feld, worin das Pulver auf eine Spannung von 30 bis 100 kV durch einen kontinuierlichen Strom mit hoher Spannung aufgeladen wird, oder mit der triboelektrischen Spritzpistole, worin das Pulver sich durch Reibung auflädt, oder auch durch das gut bekannte Verfahren der Abscheidung im Fließbett.

[0077] Nachdem sie auf den betreffenden Gegenstand aufgebracht wurden, werden die abgeschiedenen Pulver im Ofen bei einer Temperatur zwischen 140 und 200°C über eine Dauer, die 30 Minuten erreichen kann, gehärtet, um die Pulverteilchen zum Schmelzen zu bringen und um einen homogenen Film zu bilden, der sich vollkommen auf dem Substrat ausbreitet, und um schließlich die Vernetzung und das vollständige Härten der Beschichtung zu erzielen.

[0078] Die pulverförmigen wärmehärtbaren Beschichtungszusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung ermöglichen den Erhalt von Beschichtungen, die einen schwachen Glanz aufweisen. Der Glanz dieser Beschichtungen, gemessen unter einem Winkel von 60° gemäß der Norm ASTM D 523, hat nämlich immer einen Wert unter 50%.

[0079] Zudem ist es, wie es bereits oben erklärt wurde, möglich, Beschichtungen mit verschiedenen Glanzniveaus in Abhängigkeit von der Menge an amorphem Polyester und der Menge an semikristallinem Polyester, die in diesen Zusammensetzungen verwendet werden, zu erhalten.

[0080] Dank der vorliegenden Erfindung kann man folglich nach Härten Beschichtungen mit dem gewünschten Glanzniveau erhalten, indem man einfach eine pulverförmige Zusammensetzung wählt, die die erforderlichen Anteile an amorphem Polyester und an semikristallinem Polyester enthält.

[0081] Man muss jedoch die Tatsache berücksichtigen, dass die Art des Vernetzungsmittels ebenfalls wichtig für das Glanzniveau der nach Härten erhaltenen Beschichtungen ist (siehe folgendes Beispiel 11). Einige vorbereitende Versuche ermöglichen es, die Zusammensetzung, die sich zum Erhalt einer Beschichtung, die das gewünschte Glanzniveau aufweist, eignet, leicht zu bestimmen.

[0082] Wie in den folgenden Beispielen detaillierter gezeigt wird, kann man dank der vorliegenden Erfindung folglich pulverförmige Farben und Lacke herstellen, die Beschichtungen liefern können, die das durch die angestrebte Anwendung geforderte Glanzniveau aufweisen, das heißt seidenmatte oder seidenglänzende Beschichtungen, deren Glanz, gemessen unter einem Winkel von 60° gemäß der Norm ASTM D 523, geringer als 50% ist, oder matte Beschichtungen, deren Glanz, gemessen unter den gleichen Bedingungen, geringer als 35% ist.

[0083] Außerdem können die pulverförmigen wärmehärtbaren Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung Beschichtungen mit schwachem Glanz erzeugen, die eine Gesamtheit weiterer vorteilhafter Eigenschaften aufweisen, unter anderem ein glattes, gleichmäßiges, von Oberflächenfehlern und "Orangenhaut"

freies Aussehen, gute mechanische Eigenschaften und eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Witterung und UV-Strahlen. Der Erhalt einer seidenmatten oder matten Oberfläche ist folglich nicht von einer Beeinträchtigung der anderen Eigenschaften der Beschichtungen begleitet, wie dies oft bei den pulverförmigen Zusammensetzungen des Stands der Technik, die Beschichtungen mit schwachen Glanz erzeugen können, der Fall ist.

[0084] Schließlich liegt ein weiterer wichtiger Vorteil der pulverförmigen wärmehärtbaren Beschichtungszusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung im Vergleich zu den pulverförmigen Zusammensetzungen des Stands der Technik in der Tatsache, dass ihre Eigenschaften nur wenig oder nicht empfindlich gegenüber Veränderungen der Extrusionsbedingungen sind und dass es diese Zusammensetzungen folglich ermöglichen, kontinuierlich Beschichtungen mit schwachem Glanz, seidenmatte oder matte Beschichtungen zu erzeugen, die fast den gleichen Grad an Glanz oder Mattierung haben.

[0085] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung, ohne sie einzuschränken. In diesen Beispielen wurde die Bestimmung einiger charakteristischer Werte gemäß den im Folgenden beschriebenen Verfahren ausgeführt:

– der Glanz: er wird als Intensität des reflektierten Lichts in Bezug auf die Intensität des einfallenden Lichts unter einem Winkel von 60° in Prozent ausgedrückt und gemessen gemäß der Norm ASTM D 523;

– die Schlagfestigkeit: sie wird mit einer Gardner-Apparatur gemäß der Norm ASTM D 2794 gemessen. Kaltgewalzte Stahlplatten, die mit einer gehärteten Beschichtung versehen sind, werden Schlägen mit zunehmender Stärke auf die beschichtete Seite (direkter Stoß) und auf die nicht beschichtete Seite (inverser Stoß) unterzogen. Der stärkste Schlag, der keine Rissbildung der Beschichtung bewirkt, wird in kg·cm angegeben;

– die Stifthärte: sie wird mit einer Härteversuchsapparatur gemäß WOLFF WILBRON (Norm ASTM D 3363) bestimmt; die angegebene Härte ist diejenige des härtesten Stifts, der keinen Ritz in der Beschichtung bewirkt, gemäß einem Maßstab, der von 6B (am weichsten) bis 6H (am härtesten) geht;

– der beschleunigte Alterungstest QUV: verchromte Aluminiumplatten, die mit einer zu untersuchenden gehärteten Beschichtung versehen sind, werden in eine Versuchsapparatur "QUV Panel" der Firma Q-Panel Co (Cleveland – USA) gebracht und mehreren Durchläufen einer Exposition mit UV-Lampen und Feuchtigkeit bei verschiedenen Temperaturen unterzogen. Unter den verschiedenen, in der Norm ASTM G-53-88 beschriebenen Zyklen dieses Typs wurden die Beschichtungen im vorliegenden Fall einem Zyklus von 8 Stunden Exposition mit einer UVA-Fluoreszenzlampe (Wellenlänge 340 nm und Intensität 0,77 W/m^2/nm), die die schädlichen Wirkungen des Sonnenlichts simuliert, bei 60°C und 4 Stunden Kondensation von Wasserdampf mit ausgeschalteter Lampe bei 40°C unterzogen; man notiert die Entwicklung des Glanzes, gemessen unter einem Winkel von 60° gemäß der Norm ASTM D 523. Nach 3.000 Stunden Exposition bei diesem Test wurden die Erhaltung des Glanzes gemäß der Gleichung:

$$\%\ \text{Erhaltung} = \frac{\text{Glanz 60° nach 3.000 Stunden Exposition}}{\text{Glanz 60° zu Beginn des Versuchs}} \times 100\ \%$$

und auch die Veränderung der Farbtönung delta E, berechnet gemäß der Norm ASTM D 2244, bestimmt;

– die Säurezahl und die Hydroxylzahl wurden durch Titrieren gemäß den Normen DIN 53402 und DIN 53240 bestimmt und in mg KOH pro Gramm Polyester ausgedrückt;

– die Glasübergangstemperatur (Tg) und der Schmelzpunkt (Tm) wurden durch Differential-Scanningkalorimetrie (DSC) mit einer Scangeschwindigkeit von 20°C pro Minute bestimmt;

– das Zahlenmittel des Molekulargewichts ($\overline{Mn}$) der Polyester wurde gemäß der Gleichung

$$\overline{Mn} = \frac{\text{Funktionalität} \times 56.100}{I_A}$$

bestimmt, worin I_A die Säurezahl, ausgedrückt in mg KOH pro Gramm Polyester ist;

– die Viskosität in der Schmelze der Polyester, ausgedrückt in mPa·s, wurde mit dem Kegel/Platte-Viskosimeter von ICI gemäß der Norm ASTM D 4287-88 gemessen; sie wird auch "ICI-Viskosität" genannt und wurde bei den in den Beispielen angegebenen Temperaturen gemessen.

[0086] Außer bei gegenteiliger Angabe sind die in den Beispielen angegebenen Teile Gewichtsteile.

Beispiel 1 – Synthese von amorphen Polyestern.

a) in einer Stufe.

In einen 10 Liter-4-Hals-Kolben, der mit einem Rührer, einer Stickstoffzuleitung, einer Destillationskolonne, die mit einem wassergekühlten Kühler verbunden ist, und einem an einen Thermoregler angeschlossenen Thermometer ausgestattet ist, gibt man ein Gemisch von 399,6 Teilen (3,84 mol) Neopentylglykol und 22,2 Teilen (0,16 mol) Trimethylolpropan.
Man erhitzt das Gemisch unter Rühren und unter Stickstoff bis auf eine Temperatur von etwa 130°C und man setzt dazu 722,9 Teile (4,35 mol) Isophthalsäure und 2,5 Teile n-Butylzinn-trioctanoat als Veresterungskatalysator zu. Dann erhöht man allmählich die Temperatur des Reaktionsgemischs auf 230°C. Ab 180°C beginnt Wasser aus dem Reaktor zu destillieren. Wenn die Destillation des Wassers unter Atmosphärendruck beendet ist, legt man allmählich ein Vakuum von 50 mm Hg an. Die Temperatur des Reaktionsgemischs wird 3 Stunden lang auf 230°C unter einem Druck von 50 mm Hg gehalten.
Schließlich lässt man den erhaltenen Polyester auf 180°C abkühlen und man nimmt ihn aus dem Reaktor. Der so erhaltene Polyester mit Carboxylgruppen besitzt die folgenden Merkmale:

Säurezahl:	32 mg KOH/g
Hydroxylzahl:	2 mg KOH/g
ICI-Viskosität (bei 200°C):	8000 mPa·s
Glasübergangstemperatur (Tg): (DSC mit 20°C/Minute)	59°C
Zahlenmittel des Molekulargewichts ($\overline{Mn}$):	5423 (theoretisch)

b) in zwei Stufen.
1. Stufe
In einen wie oben unter a) beschriebenen Reaktor gibt man ein Gemisch von 423,5 Teilen (4,07 mol) Neopentylglykol und 22,2 Teilen (0,16 mol) Trimethylolpropan. Man erhitzt das Gemisch unter Rühren und unter Stickstoff bis auf eine Temperatur von etwa 130°C und man setzt dazu 121,8 Teile (0,733 mol) Terephthalsäure, 487,1 Teile (2,93 mol) Isophthalsäure und 2,3 Teile n-Butylzinntrioctanoat als Veresterungskatalysator zu.
Man setzt die Reaktion bei 220°C unter Atmosphärendruck fort, bis etwa 95% der theoretischen Wassermenge destilliert sind. Man erhält einen transparenten Polyester mit Hydroxylgruppen, der die folgenden Merkmale besitzt:

Hydroxylzahl:	59 mg KOH/g
Säurezahl:	12 mg KOH/g
ICI-Viskosität (bei 175°C):	2200 mPa·s

2. Stufe
Man lässt den in der ersten Stufe erhaltenen Polyester auf 200°C abkühlen und man setzt dazu 110,9 Teile (0,67 mol) Isophthalsäure zu. Dann wird das Gemisch allmählich auf 230°C erhitzt. Man hält das Gemisch bei dieser Temperatur 2 Stunden lang und wenn das Reaktionsgemisch klar wird, legt man allmählich ein Vakuum von 50 mm Hg an. Man setzt die Reaktion 3 Stunden lang bei 230°C und unter einem Druck von 50 mm Hg fort. Der so erhaltene Polyester mit Carboxylgruppen besitzt die folgenden Merkmale:

Säurezahl:	31 mg KOH/g
Hydroxylzahl:	3 mg KOH/g
ICI-Viskosität (bei 200°C):	6600 mPa·s
Glasübergangstemperatur (Tg): (DSC mit 20°C/Minute)	57°C
Zahlenmittel des Molekulargewichts ($\overline{Mn}$):	5423 (theoretisch)

c) Gemäß der oben unter b) beschriebenen Arbeitsweise in zwei Stufen stellt man noch einen weiteren amorphen Polyester mit Carboxylgruppen, der reich an Isophthalsäure ist, her. In der ersten Stufe stellt man auf die gleiche Weise wie oben unter b) einen Polyester mit Hydroxylgruppen aus 423,5 Teilen (4,07 mol) Neopentylglykol, 304,5 Teilen (1,83 mol) Terephthalsäure, 304,5 Teilen (1,83 mol) Isophthalsäure und 2,3 Teilen n-Butylzinn-trioctanoat als Veresterungskatalysator her. Die Reaktion wird bei 230°C unter Atmosphärendruck (an Stelle von 220°C) ausgeführt.
Der transparente Polyester mit Hydroxylgruppen besitzt die folgenden Merkmale:

Hydroxylzahl:	57 mg KOH/g
Säurezahl:	13 mg KOH/g
ICI-Viskosität (bei 175°C):	1200 mPa·s

In der zweiten Stufe stellt man auf die gleiche Weise wie oben unter b) einen Polyester mit Carboxylgruppen her; man setzt 110,9 Teile (0,67 mol) Isophthalsäure wie oben unter b) zu.
Der so erhaltene Polyester mit Carboxylgruppen besitzt die folgenden Merkmale:

Säurezahl:	32 mg KOH/g
Hydroxylzahl:	2,1 mg KOH/g
ICI-Viskosität (bei 200°C):	3000 mPa·s
Glasübergangstemperatur (Tg): (DSC mit 20°C/Minutte)	53°C
Zahlenmittel des Molekulargewichts ($\overline{Mn}$):	3740 (theoretisch)

d) Zum Vergleich stellt man ebenfalls gemäß der oben unter b) beschriebenen Arbeitsweise in zwei Stufen einen amorphen Polyester mit Carboxylgruppen, der reich an Terephthalsäure ist, her; er enthält eine untergeordnete Menge Isophthalsäure (16,2 Mol-%) und eine überwiegende Menge Terephthalsäure (83,8 Mol-%).
In der ersten Stufe stellt man auf die gleiche Weise wie oben unter b) einen Polyester mit Hydroxylgruppen aus 417,8 Teilen (4,02 mol) Neopentylglykol, 600,7 Teilen (3,62 mol) Terephthalsäure und 2,2 Teilen n-Butylzinn-trioctanoat als Veresterungskatalysator her. Die Reaktion wird bei 240°C unter Atmosphärendruck (an Stelle von 220°C) ausgeführt.
Der transparente Polyester mit Hydroxylgruppen besitzt die folgenden Merkmale:

Hydroxylzahl:	61 mg KOH/g
Säurezahl:	8 mg KOH/g
ICI-Viskosität (bei 200°C):	1200 mPa·s

In der zweiten Stufe stellt man auf die gleiche Weise wie oben unter b) einen Polyester mit Carboxylgruppen her, aber man setzt 117,1 Teile (0,7 mol) Isophthalsäure (an Stelle von 110,9 Teilen) zu; das Gemisch wird allmählich auf 240°C (an Stelle von 230°C) erhitzt und es wird bei dieser Temperatur 3 Stunden lang gehalten. Wenn das Reaktionsgemisch klar wird, legt man allmählich ein Vakuum von 50 mm Hg an und man setzt die Reaktion 4 Stunden lang bei 240°C und unter einem Druck von 50 mm Hg fort.
Der so erhaltene Polyester mit Carboxylgruppen besitzt die folgenden Merkmale:

Säurezahl:	33 mg KOH/g
Hydroxylzahl:	3 mg KOH/g
ICI-Viskosität (bei 200°C):	4700 mPa·s
Glasübergangstemperatur (Tg): (DSC mit 20°C/Minute)	57°C
Zahlenmittel des Molekulargewichts ($\overline{Mn}$):	3740 (theoretisch)

Man lässt den erhaltenen Polyester auf 200°C abkühlen und man setzt dazu 1,3 Teile Ethyltriphenylphosphoniumbromid (Vernetzungskatalysator) zu. Nach einer Stunde Rühren des Gemischs nimmt man den Polyester aus dem Reaktor.
e) Gemäß der oben unter a) beschriebenen Arbeitsweise in einer Stufe stellt man einen weiteren amorphen Polyester mit Carboxylgruppen, der reich an Isophthalsäure ist, aus 424,9 Teilen Neopentylglykol, 722,2 Teilen Isophthalsäure und 2,3 Teilen n-Butylzinn-trioctanoat als Veresterungskatalysator her.
Der so erhaltene Polyester mit Carboxylgruppen besitzt die folgenden Merkmale:

Säurezahl:	31,5 mg KOH/g
ICI-Viskosität (bei 200°C):	2900 mPa·s
Glasübergangstemperatur (Tg): (DSC mit 20°C/Minute)	52°C

Beispiel 2 – Synthese von semikristallinen Polyestern.

a) In einen wie in Beispiel 1 beschriebenen Reaktor gibt man ein Gemisch von 739,9 Teilen (3,21 mol) 1,12-Dodecandisäure, 369,2 Teilen (3,12 mol) 1,6-Hexandiol und 2,5 Teilen n-Butylzinn-trioctanoat als Veresterungskatalysator.
Man erhitzt das Gemisch unter Rühren und unter Stickstoff bis auf eine Temperatur von etwa 140°C, eine Temperatur, bei der das Wasser beginnt, aus dem Reaktor zu destillieren. Dann erhöht man die Temperatur

des Reaktionsgemischs allmählich auf 225°C. Wenn die Destillation des Wassers unter Atmosphärendruck beendet ist, setzt man 1,0 Teile Tributylphosphit als Stabilisator und 1,0 Teile n-Butylzinn-trioctanoat zu und man legt allmählich ein Vakuum von 50 mm Hg an. Die Temperatur des Reaktionsgemischs wird 3 Stunden lang auf 225 °C unter einem Druck von 50 mm Hg gehalten.
Der so erhaltene semikristalline Polyester mit Carboxylgruppen besitzt die folgenden Merkmale:

Säurezahl:	11,5 mg KOH/g
Hydroxylzahl:	0,5 mg KOH/g
ICI-Viskosität (bei 150 °C):	7000 mPa·s
Schmelzpunkt (Tm):	67°C
(DSC mit 20°C/Minute)	
Zahlenmittel des Molekulargewichts ($\overline{Mn}$):	11220 (theoretisch)

Man lässt den erhaltenen Polyester auf 160°C abkühlen und man setzt dazu 10 Teile Tinuvin 144 (Lichtstabilisator) und 20 Teile Tinuvin 900 (UV-Absorber) zu.
Nach einer Stunde Rühren des Gemischs nimmt man den Polyester aus dem Reaktor, man lässt ihn auf Raumtemperatur abkühlen und man erhält ihn in Form eines weißen festen Produkts.
b) Gemäß der oben unter a) beschriebenen Arbeitsweise stellt man einen weiteren semikristallinen Polyester aus 750,7 Teilen (3,26 mol) 1,12-Dodecandisäure, 353,7 Teilen (2,99 mol) 1,6-Hexandiol und 2,5 Teilen n-Butylzinn-trioctanoat als Veresterungskatalysator her.
Der so erhaltene semikristalline Polyester mit Carboxylgruppen besitzt die folgenden Merkmale:

Säurezahl:	29,5 mg KOH/g
Hydroxylzahl:	0,6 mg KOH/g
ICI-Viskosität (bei 100°C):	2000 mPa·s
Schmelzpunkt (Tm):	65°C
(DSC mit 20°C/Minute)	
Zahlenmittel des Molekulargewichts ($\overline{Mn}$):	3740 (theoretisch)

Man lässt den erhaltenen Polyester auf 160°C abkühlen und man setzt dazu 10 Teile Tinuvin 144 und 20 Teile Tinuvin 900 zu. Nach einer Stunde Rühren des Gemischs nimmt man den Polyester aus dem Reaktor, man lässt ihn auf Raumtemperatur abkühlen und man erhält ihn in Form eines weißen festen Produkts.
c) Gemäß der oben unter a) beschriebenen Arbeitsweise stellt man einen weiteren semikristallinen Polyester aus 750,2 Teilen (3,25 mol) 1,12-Dodecandisäure, 351,2 Teilen (2,97 mol) 1,6-Hexandiol, 9,567 Teilen (0,07 mol) Trimethylolpropan und 2,5 Teilen n-Butylzinn-trioctanoat als Veresterungskatalysator her.
Der so erhaltene semikristalline Polyester mit Carboxylgruppen besitzt die folgenden Merkmale:

Säurezahl:	21,3 mg KOH/g
Hydroxylzahl:	0,9 mg KOH/g
ICI-Viskosität (bei 100°C):	4000 mPa·s
Schmelzpunkt (Tm):	63°C
(DSC mit 20°C/Minute)	
Zahlenmittel des Molekulargewichts ($\overline{Mn}$):	7012 (theoretisch)

Man lässt den erhaltenen Polyester auf 160°C abkühlen und man setzt dazu 10 Teile Tinuvin 144 und 20 Teile Tinuvin 900 zu. Nach einer Stunde Rühren des Gemischs nimmt man den Polyester aus dem Reaktor, man lässt ihn auf Raumtemperatur abkühlen und man erhält ihn in Form eines weißen festen Produkts.
d) Gemäß der oben unter a) beschriebenen Arbeitsweise stellt man einen weiteren semikristallinen Polyester aus 897,4 Teilen (3,90 mol) 1,12-Dodecandisäure, 236,4 Teilen (3,81 mol) Ethylenglykol und 2,5 Teilen n-Butylzinn-trioctanoat als Veresterungskatalysator her.
Der so erhaltene semikristalline Polyester mit Carboxylgruppen besitzt die folgenden Merkmale:

Säurezahl:	8,0 mg KOH/g
Hydroxylzahl:	2,5 mg KOH/g
ICI-Viskosität (bei 150°C):	7200 mPa·s
Schmelzpunkt (Tm):	76°C
(DSC mit 20°C/Minute)	
Zahlenmittel des Molekulargewichts ($\overline{Mn}$):	11220 (theoretisch)

Man lässt den erhaltenen Polyester auf 160°C abkühlen und man setzt dazu 10 Teile Tinuvin 144 und 20 Teile Tinuvin 900 zu. Nach einer Stunde Rühren des Gemischs nimmt man den Polyester aus dem Reaktor, man lässt ihn auf Raumtemperatur abkühlen und man erhält ihn in Form eines weißen festen Produkts.

e) Zum Vergleich stellt man auch einen nicht erfindungsgemäßen semikristallinen Polyester mit Carboxylgruppen auf die folgende Weise her:

1. Stufe

In einen wie in Beispiel 1 beschriebenen Reaktor gibt man 453,4 Teile (3,84 mol) 1,6-Hexandiol. Man erhitzt den Inhalt des Reaktors bis auf 150°C, um das Produkt zu schmelzen, und man setzt dazu 589,9 Teile (3,55 mol) Terephthalsäure und 2,3 Teile n-Butylzinn-trioctanoat als Veresterungskatalysator zu.

Man setzt die Reaktion bei 235°C unter Atmosphärendruck fort, bis etwa 95% der theoretischen Wassermenge destilliert sind. Man erhält einen Polyester mit Hydroxylgruppen, der die folgenden Merkmale besitzt:

Hydroxylzahl:	40 mg KOH/g
Säurezahl:	5 mg KOH/g
ICI-Viskosität (bei 175°C):	800 mPa·s

2. Stufe

Man lässt den in der ersten Stufe erhaltenen Polyester auf 200°C abkühlen und man setzt dazu 91,7 Teile (0,55 mol) Isophthalsäure zu. Dann wird das Gemisch allmählich auf 235°C erhitzt. Man hält das Gemisch bei dieser Temperatur 2 Stunden lang, man setzt dazu 1,0 Teile Tributylphosphit als Stabilisator zu und man legt allmählich ein Vakuum von 50 mm Hg an. Die Temperatur des Reaktionsgemischs wird 2 Stunden lang auf 235°C unter einem Druck von 50 mm Hg gehalten.

Der so erhaltene semikristalline Polyester mit Carboxylgruppen besitzt die folgenden Merkmale:

Säurezahl:	32 mg KOH/g
Hydroxylzahl:	0,5 mg KOH/g
ICI-Viskosität (bei 150°C):	7200 mPa·s
Schmelzpunkt (Tm):	130°C
(DSC mit 20°C/Minute)	
Zahlenmittel des Molekulargewichts ($\overline{Mn}$):	3740 (theoretisch)

Man lässt den erhaltenen Polyester auf 160°C abkühlen und man setzt dazu 10 Teile Tinuvin 144 und 20 Teile Tinuvin 900 zu. Nach einer Stunde Rühren des Gemischs nimmt man den Polyester aus dem Reaktor, man lässt ihn auf Raumtemperatur abkühlen und man erhält ihn in Form eines weißen festen Produkts.

f) Zum Vergleich stellt man noch einen semikristallinen Polyester auf die exakt gleiche Weise wie oben unter d) aus 458,24 Teilen (3,88 mol) 1,6-Hexandiol und 589,2 Teilen (3,55 mol) Terephthalsäure (in der ersten Stufe) und 91,4 Teilen (0,62 mol) Adipinsäure (in der zweiten Stufe) her.

Der so erhaltene semikristalline Polyester mit Carboxylgruppen besitzt die folgenden Merkmale:

Säurezahl:	34 mg KOH/g
Hydroxylzahl:	3 mg KOH/g
ICI-Viskosität (bei 200°C):	700 mPa·s
Schmelzpunkt (Tm):	129°C
(DSC mit 20°C/Minute)	
Zahlenmittel des Molekulargewichts ($\overline{Mn}$):	3400 (theoretisch)

Dieser semikristalline Polyester besitzt die gleichen Merkmale wie der in Beispiel 1.a. des europäischen Patents 521.992 beschriebene semikristalline Polyester.

Am Ende der Synthese lässt man den erhaltenen Polyester abkühlen und man setzt dazu 10 Teile Tinuvin 144 und 20 Teile Tinuvin 900 zu. Nach einer Stunde Rühren des Gemischs nimmt man den Polyester aus dem Reaktor, man lässt ihn auf Raumtemperatur abkühlen und man erhält ihn in Form eines weißen festen Produkts.

g) Gemäß der oben unter a) beschriebenen Arbeitsweise stellt man einen weiteren semikristallinen Polyester aus 757,8 Teilen 1,12-Dodecandisäure, 351,2 Teilen 1,4-Cyclohexandiol und 2,5 Teilen n-Butylzinn-trioctanoat als Veresterungskatalysator her.

Der so erhaltene semikristalline Polyester mit Carboxylgruppen besitzt die folgenden Merkmale:

Säurezahl:	31,3 mg KOH/g
ICI-Viskosität (bei 150°C):	1500 mPa·s
Schmelzpunkt (Tm):	65°C
(DSC mit 20°C/Minute)	

h) Gemäß der oben unter a) beschriebenen Arbeitsweise stellt man einen weiteren semikristallinen Polyester aus 700,1 Teilen 1,12-Dodecandisäure, 399,8 Teilen 1,4-Cyclohexandimethanol und 2,5 Teilen n-Butylzinn-trioctanoat als Veresterungskatalysator her.
Der so erhaltene semikristalline Polyester mit Carboxylgruppen besitzt die folgenden Merkmale:

Säurezahl:	33,4 mg KOH/g
ICI-Viskosität (bei 150°C):	1500 mPa·s
Schmelzpunkt (Tm): (DSC mit 20°C/Minute)	47°C

i) Gemäß der oben unter a) beschriebenen Arbeitsweise stellt man einen weiteren semikristallinen Polyester aus 709,4 Teilen 1,12-Dodecandisäure, 369,74 Teilen 1,4-Cyclohexandimethanol und 2,5 Teilen n-Butylzinn-trioctanoat als Veresterungskatalysator her.
Der so erhaltene semikristalline Polyester mit Carboxylgruppen besitzt die folgenden Merkmale:

Säurezahl:	33,0 mg KOH/g
ICI-Viskosität (bei 150°C):	3400 mPa·s
Schmelzpunkt (Tm): (DSC mit 20°C/Minute)	45°C

j) Gemäß der oben unter a) beschriebenen Arbeitsweise stellt man einen weiteren semikristallinen Polyester aus 500,7 Teilen 1,12-Dodecandisäure, 166,9 Teilen Adipinsäure, 439,8 Teilen 1,4-Cyclohexandimethanol und 2,5 Teilen n-Butylzinntrioctanoat als Veresterungskalalysator her.
Der so erhaltene semikristalline Polyester mit Carboxylgruppen besitzt die folgenden Merkmale:

Säurezahl:	32,4 mg KOH/g
ICI-Viskosität (bei 150°C):	1300 mPa·s
Schmelzpunkt (Tm): (DSC mit 20°C/Minute)	45°C

Beispiele 3 bis 15 und Vergleichsbeispiele I, II und III – Herstellung von pulverförmigen wärmehärtbaren Beschichtungszusammensetzungen.

[0087] Man stellt 16 pulverförmige wärmehärtbare Zusammensetzungen auf die folgende Weise her. Man mischt bei Raumtemperatur einen amorphen Polyester mit Carboxylgruppen, der wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt wurde, einen semikristallinen Polyester mit Carboxylgruppen, der wie in Beispiel 2 beschrieben hergestellt wurde, ein Vernetzungsmittel und verschiedene, üblicherweise für die Herstellung von pulverförmigen Farben verwendete Hilfssubstanzen trocken. Die Art und die Mengen dieser Produkte sind in der folgenden Tabelle I angegeben. Das erhaltene Gemisch wird in einem Doppelschneckenextruder (PRISM 16 mm L/D 15/1) bei einer Extrusionstemperatur von 85°C homogenisiert. Das Extrudat wird abgekühlt, grob zerkleinert und in einer Mühle RETSCH ZM 100 (Sieb mit 0,5 µm) zerkleinert, dann gesiebt, um ein Pulver zu bilden, dessen Teilchengröße zwischen 10 und 100 Mikrometern liegt.

[0088] Um die Eigenschaften der mit diesen Zusammensetzungen erhaltenen Beschichtungen zu bestimmen, werden die erhaltenen Pulver durch Spritzen mit einer elektrostatischen Spritzpistole Gema-Volstatic PCG 1 auf kaltgewalzten Stahlplatten unter einer Spannung von 60 bis 100 kV abgeschieden, um eine Filmdicke zwischen 50 und 70 Mikrometern zu erhalten.

[0089] Die so beschichteten Platten werden dann in einen mit Luft belüfteten Ofen gebracht, wo die abgeschiedenen Zusammensetzungen 15 Minuten bei einer Temperatur von 200°C gehärtet werden.

[0090] Die erhaltenen gehärteten Beschichtungen weisen alle ein glattes, gleichmäßiges und von Fehlern, wie Krater, Löcher oder "Orangenhaut" freies Aussehen auf.

[0091] Die verschiedenen Zusammensetzungen und die Eigenschaften der erhaltenen Beschichtungen sind in der folgenden Tabelle I beschrieben.

Tabelle I - Beispiele für weiße Farben.

Zusammensetzung (Gewichtsteile)	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	I (1)	II (1)	III (1)
Amorpher Polyester																
des Beispiels 1.a.	423	446,4	441,6	-	-	441,6	446,4	474,3	427,3	-	-	-	512,9	-	446,4	446,4
des Beispiels 1.b.	-	-	-	446,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
des Beispiels 1.c.	-	-	-	-	423	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
des Beispiels 1.d. (1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	446,4	-	-
des Beispiels 1.e.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	512,9	512,9	512,9			-	-
Semikristalliner Polyester																
des Beispiels 2.a.	141	111,6	110,4	111,6	141	-	-	-	142,5	-	-	-	-	111,6	-	-
des Beispiels 2.b.	-	-	-	-	-	-	-	83,7	-	-	-	-	-	-	-	-
des Beispiels 2.c.	-	-	-	-	-	110,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
des Beispiels 2.d.	-	-	-	-	-	-	111,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
des Beispiels 2.e. (1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	111,6	-
des Beispiels 2.f. (1) (7)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	111,6
des Beispiels 2.g.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	128,5	-	-	-	-	-	-
des Beispiels 2.h.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	128,5	-	-	-	-	-
des Beispiels 2.i.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	128,5	-	-	-	
des Beispiels 2.j.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	128,5	-	-	
Vernetzungsmittel A(2)	36	42	-	42	36	-	42	42		48,3	48,3	48,3	48,3	42	42	42
Vernetzungsmittel B(3)	-	-	48	-	-	48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Zusammensetzung (Gewichtsteile)	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	I (1)	II (1)	III
Vernetzungsmittel C(4)	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	--
Titandioxid (5)	300	300	300	300	300	300	300	300	300	296	296	296	296	300	300	300
Blanc Fix F	100	100	100	100	100	100	100	100	100	-	-	-	-	100	100	100
Mittel zur Regulierung der Fließfähigkeit (6)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	9,9	9,9	9,9	9,9	10	10	10
Benzoin	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,4	3,4	3,4	3,4	3,5	3,5	3,5
BTC (8)	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	1,0	1,0	1,0	-	-	-	
Eigenschaften																
Glanz (60°)	18	29	23	25	34	29	28	44	49	40	35	49	48	81	84	86
Schlagfestigkeit (kg·cm)																
direkt 200	200	80	140	180	100	160	120	200	100	100	200	140	160	40	60	
invers 200	200	100	160	180	120	160	120	200	100	80	200	140	160	20	40	
Stifthärte	H	2H	H	H	H	H	H	2H	H	-	-	-	-	H	H	2H

(1) zum Vergleich
(2)Triglycidylisocyanurat (Araldite PT 810 von Ciba-Geigy)
(3) 75/25-Gemisch von Diglycidylterephthalat und Triglycidyltrimellitat (Araldite PT 910 von Ciba-Geigy)
(4) Bis(N,N-dihydroxyethyl)adipamid (Primid XL-552 von EMS)
(5) Kronos 2310 (Ciba-Geigy)
(6) Resiflow PV5 (Worlée Chemie)
(7) in Beispiel 1.a. des europäischen Patents 521.992 beschriebener Polyester
(8) Benzyltriphenylphosphoniumchlorid

DE 698 32 196 T2 2006.07.20

[0092] Man sieht, dass nur die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, die gleichzeitig einen an Isophthalsäure reichen amorphen Polyester und einen semikristallinen Polyester, der aus einer gesättigten aliphatischen Dicarbonsäure mit linearer Kette (1,12-Dodecandisäure) und einem gesättigten aliphatischen Diol mit linearer Kette (1,6-Hexandiol oder Ethylenglykol) oder einem cycloaliphatischen Diol (1,4-Cyclohexandiol oder 1,4-Cyclohexandimethanol) hergestellt wird, enthalten, Beschichtungen ergeben, deren Glanz geringer als 50% ist.

[0093] Die Zusammensetzung des Vergleichsbeispiels I, die einen an Terephthalsäure reichen amorphen Polyester enthält, ergibt eine Beschichtung, die sehr stark glänzt (Glanz von 81%).

[0094] Desgleichen ergeben die Zusammensetzungen des Vergleichsbeispiels II und des Beispiels III, die einen nicht erfindungsgemäßen semikristallinen Polyester, der im Wesentlichen auf Terephthalsäure und 1,6-Hexandiol basiert (wie in den Ausführungsbeispielen des europäischen Patents 521.992), enthalten, Beschichtungen, die sehr stark glänzen (Glanz von 84–86%). Außerdem weisen die aus diesen Zusammensetzungen erhaltenen Beschichtungen eine weniger gute Schlagfestigkeit und Biegsamkeit auf.

[0095] Man sieht auch, dass, wenn in der Zusammensetzung eine Polyepoxidverbindung als Vernetzungsmittel verwendet wird und die Menge an semikristallinem Polyester zunimmt (15 bis 25 Gew.-%) und die Menge an amorphem Polyester abnimmt (85 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyester), der Glanz von 44% auf einen Glanz von 18% übergeht (vergleichen der Beispiele 10 und 3).

[0096] Man kann folglich eine Beschichtung mit dem gewünschten Glanzniveau, entweder eine matte Beschichtung (Beispiele 3 bis 9) oder eine seidenmatte oder seidenglänzende Beschichtung (Beispiele 10 und 11), herstellen, indem man nur die pulverförmige Zusammensetzung, diese dieses Glanzniveau liefert, passend auswählt.

Beispiele 16 und 17 und Vergleichsbeispiele IV bis VI – Herstellung von pulverförmigen wärmehärtbaren Beschichtungszusammensetzungen.

[0097] In diesen Beispielen und Vergleichsbeispielen stellt man 5 pulverförmige wärmehärtbare Zusammensetzungen gemäß der in den vorhergehenden Beispielen 3 bis 15 beschriebenen Arbeitsweise her, um dunkelbraune Farben zu erhalten und die Eigenschaften der erhaltenen Beschichtungen zu untersuchen.

[0098] Die verschiedenen Zusammensetzungen und die Eigenschaften der erhaltenen Beschichtungen sind in der folgenden Tabelle II beschrieben.

[0099] Die aus diesen Zusammensetzungen erhaltenen gehärteten Beschichtungen weisen alle ein glattes, gleichmäßiges und fehlerfreies Aussehen auf.

Tabelle II

Beispiele für dunkelbraune Farben.

Zusammensetzung (Gewichtsteile)	16	17	IV (1)	V (1)	VI (1)
Amorpher Polyester					
des Beispiels 1.a.	-	635,6	-	635,6	747,7
des Beispiels 1.b.	598,2	-	598,2	-	-
Semikristalliner Polyester					
des Beispiels 2.a.	-	112,2	-	-	-
des Beispiels 2.b.	149,5	-	-	-	-
des Beispiels 2.e. (1)	-	-	149,5	112,2	-
Vernetzungsmittel A (2)	56,3	56,3	56,3	56,3	56,3
schwarzes Eisenoxid (3)	45	45	45	45	45
schwarzes Eisenoxid (4)	140	140	140	140	140
Ruß (5)	11	11	11	11	11
Mittel zur Regulierung der Fließfähigkeit (6)	10	10	10	10	10
Benzoin	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Eigenschaften					
Glanz (60°)	32	44	85	90	87
Schlagfestigkeit (kg·cm)					
direkt	100	180	120	60	0
invers	100	200	120	40	0
Stifthärte	H	2H	H	2H	2H

(1) zum Vergleich
(2) Triglycidylisocyanurat (Araldite PT 810 von Ciba-Geigy)
(3) Bayferrox 130 (BAYER)
(4) Bayferrox 3950 (BAYER)
(5) FW 2 (DEGUSSA)
(6) Resiflow PV5 (Worlée Chemie)

[0100] Die Tabelle II zeigt, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen (Beispiele 16 und 17) Beschichtungen mit schwachem Glanz ergeben, während die nicht erfindungsgemäßen Zusammensetzungen (Vergleichsbeispiele IV und V), die einen semikristallinen Polyester, der im Wesentlichen auf Terephthalsäure und 1,6-Hexandiol basiert, enthalten, sehr stark glänzende Beschichtungen ergeben (Glanz von 85 bis 90%).

Beispiel 18 – Witterungsbeständigkeit der Beschichtungen.

[0101] In diesem Beispiel wird das ausgezeichnete Verhalten gegenüber Witterung der aus erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erhaltenen Beschichtungen mit schwachem Glanz gezeigt.

[0102] Dazu wurden die Beschichtungen, die mit den dunkelbraunen Farben, die in den Beispielen 16 und 17 und den Vergleichsbeispielen IV, V und VI (deren Zusammensetzungen in der Tabelle II angegeben sind) hergestellt wurden, erhalten werden, auf ihre Witterungsbeständigkeit untersucht.

[0103] Die zu untersuchenden pulverförmigen Farben werden durch Spritzen mit einer elektrostatischen Spritzpistole Gema-Volstatic PCG 1 auf verchromten Aluminiumplatten unter einer Spannung von 60 bis 100 kV abgeschieden. Die Dicke der gebildeten Abscheidung beträgt 50 bis 70 Mikrometer.

[0104] Man unterzieht die nach einem Härten von 15 Minuten bei 200°C erhaltenen Beschichtungen dem beschleunigten Alterungstest (oben beschriebener QUV-Test), um die UV-Strahlungs- und Feuchtigkeitsbeständigkeit zu bestimmen. Es wurden die Veränderung der Farbtönung delta E gemäß der Norm ASTM D 2244 und die Erhaltung des Glanzes, gemessen unter einem Winkel von 60° gemäß der Norm ASTM D 523, nach 3.000 Stunden Exposition bestimmt.

[0105] Die so erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle III wiedergegeben, in der:

die erste Spalte	die untersuchte Zusammensetzung angibt,
die zweite Spalte	die Änderung der Farbtönung delta E, berechnet gemäß der Norm ASTM D 2244 nach 3.000 Stunden Exposition,
die dritte Spalte	die Erhaltung des Glanzes, gemessen unter einem Winkel von 60° gemäß der Norm ASTM D 523 nach 3.000 Stunden Exposition und ausgedrückt in Prozent seines Anfangswertes zu Beginn des Versuchs.

Tabelle III

Beschleunigte Alterung der Beschichtungen.

Zusammensetzung	Delta E	Erhaltung des Glanzes (%)
des Beispiels 16	5,3	63
des Beispiels 17	3,5	82
des Beispiels IV (1)	16,8	32
des Beispiels V (1)	15,1	41
des Beispiels VI (1)	4,8	92

(1) zum Vergleich.

[0106] Die Ergebnisse der Tabelle III zeigen, dass die aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erhaltenen Beschichtungen mit schwachem Glanz eine bemerkenswerte Witterungsbeständigkeit aufweisen (Beispiele 16 und 17).

[0107] Diese Witterungsbeständigkeit ist vergleichbar mit derjenigen, die mit den Zusammensetzungen auf der Basis von an Isophthalsäure reichen amorphen Polyestern, die im Handel erhältlich und für ihre ausgezeichnete Leistung bei der Außenexposition bekannt sind (Vergleichsbeispiel VI), erzielt wird. Die Gegenwart des semikristallinen Polyesters auf der Basis von 1,12-Dodecandisäure und 1,6-Hexandiol in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beeinträchtigt die Witterungsbeständigkeit der erhaltenen gehärteten Beschichtungen kaum.

[0108] Man sieht in der Tabelle III, dass dies bezüglich der Zusammensetzungen des Stands der Technik, die einen semikristallinen Polyester vom Typ derjenigen enthalten, die in den Ausführungsbeispielen des europäischen Patents 521.992 verwendet werden, die im Wesentlichen auf Terephthalsäure und 1,6-Hexandiol basieren, nicht so ist. Die mit diesen Zusammensetzungen erhaltenen Beschichtungen werden nämlich durch die Exposition mit UV-Lampen und Feuchtigkeit stark geschädigt; die Veränderung der Farbtönung delta E ist sehr beträchtlich und der Glanz fällt unter 50% seines Anfangswertes nach 3.000 Stunden Exposition (Vergleichsbeispiele IV und V).

Patentansprüche

1. Pulverförmige wärmehärtbare Beschichtungszusammensetzungen, die als Bindemittel ein Gemisch eines amorphen Polyesters, eines semikristallinen Polyesters und eines Vernetzungsmittels umfassen, **dadurch**

gekennzeichnet, dass das Bindemittel umfasst
(a) einen an Isophthalsäue reichen amorphen Polyester mit Carboxylgruppen, hergestellt aus einem Säurebestandteil, der 55 bis 100 Mol-% Isophthalsäure, 0 bis 45 Mol-% wenigstens einer von Isophthalsäure verschiedenen Dicarbonsäure und 0 bis 10 Mol-% einer Polycarbonsäure mit wenigstens 3 Carboxylgruppen umfasst, und einem Alkoholbestandteil, der 60 bis 100 Mol-% Neopentylglykol, 0 bis 40 Mol-% wenigstens einer von Neopentylglykol verschiedenen Dihydroxylverbindung und 0 bis 10 Mol-% einer Polyhydroxylverbindung mit wenigstens 3 Hydroxylgruppen umfasst, wobei besagter amorpher Polyester eine Glasübergangstemperatur (Tg) von wenigstens 50°C und eine Säurezahl von 15 bis 100 mg KOH/g hat,
(b) einen semikristallinen Polyester mit Carboxylgruppen, hergestellt entweder
(b1) aus einer gesättigten aliphatischen Dicarbonsäure mit linearer Kette mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen und einem gesättigten aliphatischen Diol mit linearer Kette mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls einer Polycarbonsäure mit wenigstens 3 Carboxylgruppen oder einem Polyol mit wenigstens 3 Hydroxylgruppen oder
(b2) aus 40 bis 100 Mol-% einer gesättigten aliphatischen Dicarbonsäure mit linearer Kette, ausgewählt unter 1,11-Undecandisäure, 1,12-Dodecandisäure, 1,13-Tridecandisäure, 1,15-Pentadecandisäure und 1,16-Hexadecandisäure, und 0 bis 60 Mol-% einer aliphatischen Dicarbonsäure mit linearer Kette mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen, berechnet auf die Gesamtheit der Dicarbonsäuren, einem cycloaliphatischen Diol mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls einer Polycarbonsäure mit wenigstens 3 Carboxylgruppen oder einem Polyol mit wenigstens 3 Hydroxylgruppen oder
(b3) aus 40 bis 100 Mol-% 1,14-Tetradecandisäure und 0 bis 60 Mol-% einer aliphatischen Dicarbonsäure mit linearer Kette mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen, berechnet auf die Gesamtheit der Dicarbonsäuren, Cyclohexandimethanol und gegebenenfalls einer Polycarbonsäure mit wenigstens 3 Carboxylgruppen oder einem Polyol mit wenigstens 3 Hydroxylgruppen,
wobei besagte semikristalline Polyester einen Schmelzpunkt (Tm) von wenigstens 40°C und eine Säurezahl von 5 bis 50 mg KOH/g haben, und
(c) ein Vernetzungsmittel.

2. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der amorphe Polyester (a) eine Glasübergangstemperatur von 50 bis 8°C und eine Säurezahl von 30 bis 70 mg KOH pro Gramm aufweist.

3. Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der amorphe Polyester (a) wenigstens eines der folgenden Merkmale aufweist: ein Zahlenmittel des Molekulargewichts zwischen 1.100 und 11.500 und eine Viskosität in der Schmelze von 100 bis 15.000 mPa·s bei 200°C.

4. Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Säurebestandteil des amorphen Polyesters (a) außer Isophthalsäure bis zu 45 Mol-%einer Dicarbonsäure enthält, die ausgewählt ist unter Terephthalsäure, Phthalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure und den Gemischen dieser Verbindungen.

5. Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkoholbestandteil des amorphen Polyesters (a) außer Neopentylglykol bis zu 40 Mol-% einer Dihydroxylverbindung enthält, die ausgewählt ist unter Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, hydriertem Bisphenol A, Hydroxypivalinsäure-Neopentylglykolester und den Gemischen dieser Verbindungen.

6. Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der semikristalline Polyester (b) einen Schmelzpunkt zwischen 40 und 90°C, eine Säurezahl von 5 bis 30 mg KOH pro Gramm und eine Hydroxylzahl aufweist, die 5 mg KOH pro Gramm nicht übersteigt.

7. Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der semikristalline Polyester (b) wenigstens eines der folgenden Merkmale aufweist: ein Zahlenmittel des Molekulargewichts zwischen 2.200 und 25.000 und eine Viskosität in der Schmelze, die einen minimalen Wert von 50 mPa·s bei 100°C hat und die 10.000 mPa·s bei 150°C nicht übersteigt.

8. Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der semikristalline Polyester (b1) das Polyveresterungsprodukt von 1,12-Dodecandisäure mit 1,6-Hexandiol ist.

9. Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der semikristalline Polyester (b2) das Polyveresterungsprodukt von 1,12-Dodecandisäure mit 1,4-Cyclohexandiol oder

1,4-Cyclohexandimethanol ist.

10. Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an amorphem Polyester (a) etwa 60 bis 87 Gew.-% darstellt und die Menge an semikristallinem Polyester (b) etwa 13 bis 40 Gew.-% darstellt, berechnet in Bezug auf das Gesamtgewicht des amorphen Polyesters (a) und semikristallinen Polyesters (b).

11. Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an amorphem Polyester 60 bis 82 Gew.-% darstellt und die Menge an semikristallinem Polyester (b) 18 bis 40 Gew.-% darstellt, berechnet in Bezug auf das Gesamtgewicht des amorphen Polyesters (a) und semikristallinen Polyesters (b).

12. Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Vernetzungsmittel (c) eine Polyepoxidverbindung ist.

13. Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Vernetzungsmittel (c) ein beta-Hydroxyalkylamid ist.

14. Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Mengenverhältnis zwischen dem amorphen Polyester (a) und semikristallinen Polyester (b) mit Carboxylgruppen einerseits und dem Vernetzungsmittel (c) andererseits so ist, dass 0,5 bis 1,5 Äquivalente Carboxylgruppen pro Äquivalent funktionelle Gruppen in dem Vernetzungsmittel vorliegen.

15. Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Vernetzungsmittel (c) in einer Menge von etwa 4 bis 25 Gew.-%, berechnet in Bezug auf das Gesamtgewicht des Bindemittels, vorhanden ist.

16. Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel 45 bis 83 Gew.-% amorphen Polyester (a), 13 bis 30 Gew.-% semikristallinen Polyester (b) und 4 bis 25 Gew.-% Vernetzungsmittel (c) umfasst.

17. Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel 45 bis 78 Gew.-% amorphen Polyester (a), 18 bis 30 Gew.-% semikristallinen Polyester (b) und 4 bis 25 Gew.-% Vernetzungsmittel (c) umfasst.

18. Lacke und Farben, die mit den pulverförmigen wärmehärtbaren Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17 erhalten werden.

19. Verfahren zum Erhalt einer Beschichtung mit schwachem Glanz auf einem Gegenstand, dadurch gekennzeichnet, dass man auf besagten Gegenstand eine pulverförmige wärmehärtbare Beschichtungszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17 aufbringt und man den so beschichteten Gegenstand bei einer Temperatur von 140 bis 200 °C über eine Dauer, die 30 Minuten erreichen kann, härtet.

20. Seidenmatte und matte Beschichtungen, die aus den pulverförmigen wärmehärtbaren Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17 erhalten werden.

21. Ganz oder teilweise durch das Verfahren gemäß Anspruch 19 beschichtete Gegenstände.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen