



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 19 730 T2 2005.09.01**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 114 020 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 19 730.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/20654**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 945 614.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/17148**

(86) PCT-Anmeldetag: **09.09.1999**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **30.03.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.07.2001**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **25.08.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.09.2005**

(51) Int Cl.7: **C07C 67/08**

**C08G 18/42, C08G 18/79, C09D 167/00**

(30) Unionspriorität:

**156254 18.09.1998 US**

(73) Patentinhaber:

**Eastman Chemical Co., Kingsport, Tenn., US**

(74) Vertreter:

**HOFFMANN & EITLE, 81925 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**PANANDIKER, P., Kamlesh, Excelsior, US;  
BRONK, Michael, John, Woodstock, US; SPITLER,  
Paul, Franklin, East Dundee, US**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von auf verzweigten Oligoestern und emissionsfreien Uretdion- Polyisocyanaten basierenden Pulverbeschichtungen**

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 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Pulverbeschichtungszusammensetzungen, die bei niedrigen Temperaturen entweder mit oder ohne Verwendung eines Urethankatalysators ausgehärtet werden können. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung das Verfahren, das verzweigte Oligoester mit Hydroxylenden einsetzt, die bei Vernetzung verbesserte Leistungseigenschaften bei niedrigen Aushärtungstemperaturen bereitstellen und die keine Verkappungsmittel aus dem Vernetzer in die Umgebung freisetzen.

**[0002]** Wärmehärtende Pulverbeschichtungszusammensetzungen sind allgemein fachbekannt und werden weithin als Beschichtungen für Elektrogeräte, Fahrräder, Gartenmöbel, Bauteile für die Automobilindustrie, allgemeine Metallteile und dgl. verwendet. Wärmehärtende Pulver bestehen aus einer Mischung aus einem primären Harz und einem oder mehreren Vernetzern, die häufig Härter oder Aushärtungsmittel genannt werden. Der allgemeine, mit der Pulverbeschichtungstechnologie verbundene Ansatz besteht darin, eine Beschichtung aus festen Komponenten zu formulieren, sie zu vermischen, Pigmente (und andere unlösliche Komponenten) in einer Matrix aus den Hauptbindemittelkomponenten zu dispergieren und die Formulierung zu einem Pulver zu pulverisieren. Soweit wie möglich enthält jedes Partikel alle Bestandteile in der Formulierung. Das Pulver wird auf das Substrat aufgetragen (gewöhnlich, aber nicht beschränkt auf ein Metall) und durch Einbrennen zu einem kontinuierlichen Film verschmolzen.

**[0003]** Zusammensetzungen, die organische Polyhydroxy-Verbindungen und geblockte (verkappte) Polyisocyanate, was interne oder selbstverkappte einschließt, einschließen, und die bei Raumtemperatur fest sind, sind wichtige Bindemittel für thermisch vernetzbare Pulverbeschichtungen (siehe z.B. US-PSen 3 857 818 und 4 375 539). Üblich für diese Systeme ist der Nachteil, daß die Verbindungen, die als Verkappungsmittel verwendet werden, ausgeschlossen selbst/intern verkappte Mittel, während der thermischen Vernetzung abgespalten werden und in die Umgebung entkommen. Daher müssen während der Aushärtung und Vernetzung spezielle Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden, um die Abluft zu reinigen und/oder das Verkappungsmittel aus Gründen der Umwelt und Arbeitshygiene zurückzugewinnen.

**[0004]** Die Eliminierung von Emissionen aus der Aushärtung von Pulverbeschichtungen wurde durch Verwendung von verkappungsmittelfreien, Uretiongruppen-haltigen Polyurethan-(PUR)-Pulverbeschichtungshärtern versucht. In diesen Zusammensetzungen erfolgt die Vernetzung unter thermischer Abspaltung der Uretidion-Gruppe (siehe z.B. US-PSen 5 621 064 und 4 413 079). Typischerweise besitzen jedoch Filme, die mit diesen Typen von Uretidion-Vernetzern hergestellt werden, keine optimalen Filmeigenschaften, wie Härte, Flexibilität, Lösungsmittelbeständigkeit, Korrosionsbeständigkeit, Witterungsbeständigkeit und Glanz.

**[0005]** Ein anderes Problem bei Pulverbeschichtungszusammensetzungen besteht darin, daß sie häufig niedrige Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ) haben und bei Lagerung bei erhöhten Temperaturen für einen längeren Zeitraum agglomerieren oder sintern werden. Dieses Phänomen verursacht ein Auftragsproblem, wenn die aus dem Lager genommene Pulverbeschichtungszusammensetzung agglomeriert ist und ein erneutes Mahlen erfordert, was die Anwendung einer Pulverbeschichtung mit einer geeigneten Partikelgröße erlauben kann oder nicht.

**[0006]** EP-A-0 803 524 betrifft emissionsfreie Polyurethan-Pulverbeschichtungszusammensetzungen mit einer niedrigen Aushärtungstemperatur. Die bevorzugten Bindemittel sind Polyesterpolyole mit einer Hydroxylzahl von 25 bis 200 und einem Molekulargewicht von 400 bis 10000 und bevorzugt mit einem Erweichungspunkt von 40 bis 120°C.

**[0007]** US-A-5 243 013 beschreibt Polyesterpolyole mit einer Säurezahl von weniger als 10, einer Hydroxylzahl von 50 bis 200, einer Hydroxylfunktionalität von 2 und einem Zahlenmittelwert des Molekulargewichts von 800 bis 5000, die aus linearen aliphatischen oder aromatischen Disäuren, Diolen und aromatischen Tricarbonsäuren hergestellt werden.

**[0008]** Es ist eine Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung einer Pulverbeschichtungszusammensetzung bereitzustellen, die eine relativ hohe Glasübergangstemperatur hat und der Agglomeration während der Lagerung widerstehen wird.

**[0009]** Es ist eine Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung einer Pulverbeschichtungszusammensetzung bereitzustellen, die die Filmeigenschaften, wie Härte, Flexibilität, Lösungsmittelbeständigkeit, Korrosionsbeständigkeit, Witterungsbeständigkeit und Glanz, maximieren wird, aber ebenfalls eine Beschich-

tungszusammensetzung mit einer relativ hohen Glasübergangstemperatur bereitstellen wird.

**[0010]** Es ist eine andere Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung einer gepulverten Beschichtungszusammensetzung bereitzustellen, die bei Temperaturen bis herab zu 160°C ohne Verwendung einer wirksamen Menge von Urethankatalysator oder bei Temperatur von weniger als 160°C unter Verwendung einer wirksamen Menge von Urethankatalysator, wie 1,5-Diazabicyclo(4.3.0)non-5-en, 1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-en, Dibutylzinndilaurat, Butanzinnsäure, Dibutylzinnoxid und anderen fachbekanntem, ausgehärtet werden kann.

**[0011]** Es ist noch eine andere Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung einer wärmehärtenden Pulverbeschichtungszusammensetzung bereitzustellen, die Vernetzer einschließt, der kein Verkappungsmittel in die Umgebung beim Aushärten freisetzt.

**[0012]** Es ist eine andere Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung einer Pulverbeschichtungszusammensetzung mit OT-Biegeleistung und beschleunigten Aushärtungsschemata bei Temperaturen von mehr als 160°C bereitzustellen, was typische Anforderungen für Bandbeschichtungsanwendungen sind.

**[0013]** Es ist eine andere Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung einer Pulverbeschichtungszusammensetzung mit einer wünschenswerten Schmelzviskosität bereitzustellen.

**[0014]** Andere Aufgaben, Vorteile, Merkmale und Eigenschaften der vorliegenden Erfindung werden bei Betrachtung der folgenden Beschreibung und der anhängenden Ansprüche eher ersichtlich.

**[0015]** Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung einer Pulverbeschichtungszusammensetzung bereit, das nicht leicht während der Lagerung agglomerieren wird und bei Temperaturen bis herab zu 160°C ohne Verwendung eines Urethankatalysators und bei Temperaturen von weniger als 160°C unter Verwendung von Urethankatalysator ausgehärtet werden kann. Außerdem hat die vorliegende Erfindung einen zusätzlichen Vorteil der Verwendung von Vernetzungsmitteln, die, wenn sie nicht verkappt sind, keine Verkappungsmittel in die Umgebung freisetzen.

**[0016]** Die Pulverbeschichtungszusammensetzung umfaßt eine besondere Kombination aus einem verzweigten Oligoesterpolyol und Vernetzer, die bei Aushärtung zu einer Beschichtung mit wünschenswerter Härte, Flexibilität, Lösungsmittelbeständigkeit, Korrosionsbeständigkeit, Witterungsbeständigkeit und Glanz führt. Das verzweigte Oligoesterpolyol hat eine besondere Kombination von Verzweigungsstruktur, Zahlenmittelwert des Molekulargewichts, Hydroxylzahl und Säurezahl, die eine relativ hohe Glasübergangstemperatur und dadurch Agglomerationsbeständigkeit bereitstellt. Wenn das letztere verzweigte Oligoesterpolyol mit einem Uretion ausgehärtet wird, liefert die Kombination aus verzweigtem Oligoesterpolyol und Uretion eine Beschichtung mit guten Leistungseigenschaften ohne die Erzeugung von flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs) mit oder Verwendung von Urethankatalysatoren. Die Erfindung liefert eine Zunahme der Reaktivität und eine hohe Aushärtungsgeschwindigkeit bei niedrigen Temperaturen ohne VOCs und ohne Opferung der Lagerstabilität aufgrund von Agglomeration oder Sintern.

**[0017]** Das verzweigte Oligoesterpolyol hat ein Tg von wenigstens 40 bis 80°C, einen Zahlenmittelwert des Molekulargewichts von 1000 bis 7500 Dalton, eine Hydroxylfunktionalität von 1,5 bis 5,0, eine Hydroxylzahl von 15 bis 250 und eine Säurezahl von 1 bis 25 und in einem sehr wichtigen Aspekt eine Säurezahl von 5 bis 7. In einem anderen wichtigen Aspekt wird der verzweigte Oligoester eine Viskosität von 20 bis 90 Poise bei 200°C haben.

**[0018]** Die Pulverbeschichtungszusammensetzung umfaßt das verzweigte Oligoesterpolyol und Uretion-Pulverbeschichtungsvernetzer jeweils in relativen Mengen, die effektiv zur Bereitstellung von vernetzten Beschichtungszusammensetzungen mit einer Bleistiftstärke von wenigstens ca. HB, einer direkten Schlagzähigkeit von wenigstens 9 N·m (80 in lb) und einer reversen Schlagzähigkeit von wenigstens 9 N·m (80 in lb) bei einer Bindemitteldicke von 20,3 bis 63,5 µm (0,8 bis 4,0 mils) sind, wenn die Aushärtung bei Temperaturen von unter 160°C und bis zu 350°C durchgeführt wird. Die Pulverbeschichtungszusammensetzung, die das verzweigte Oligoesterpolyol und Uretion umfaßt, hat ein Tg von 40 bis 80°C. In einem wichtigen Aspekt umfaßt die Pulverbeschichtungszusammensetzung 40 bis 97 Gew.% des verzweigten Oligoesters mit Hydroxylenden, bezogen auf das Gewicht aus verzweigtem Oligoesterpolyol und Vernetzer.

**[0019]** Das verzweigte Oligoesterpolyol kann durch Bilden eines allgemein linearen Oligoesterdiols mit Hydroxylenden durch Umsetzen eines Diolreaktanten und eines Disäurereaktanten und anschließendes Umsetzen

des resultierenden Oligoesterdiols mit Hydroxylenden mit weniger als einer stöchiometrischen Menge (relativ zu den Hydroxyl-Gruppen am Oligoester) einer Polysäure mit einer Carboxylfunktionalität von wenigstens 3 synthetisiert werden. Diese weniger als stöchiometrische Menge stellt dem Oligomer einige Carboxyl-Gruppen bereit, aber ihr wichtigerer Zweck ist die allgemeine Bereitstellung einer komplexen Verzweigung des Oligoesterpolyols, so daß sich Oligomerketten in manchen Fällen von der gesamten Carboxylfunktionalität der Polysäure ausstrecken und einige der Polysäuren durch Oligomerketten untereinander verbunden sind. In einem wichtigen Aspekt ist die Carboxylfunktionalität aus der mit dem Oligoester umgesetzten Polysäure nicht mehr als 15 % der Äquivalente der stöchiometrischen Menge des Carboxyl-Äquivalents, das zur Umsetzung mit allen Hydroxyl-Gruppen des Oligoesters erforderlich ist. In einem wichtigen Aspekt ist das Verhältnis von Oligoesterdiol mit Hydroxylenden zu Trisäure 9,0:1 bis 30:1, bevorzugt 10:1 bis 20:1.

**[0020]** In einem wichtigen Aspekt der Erfindung ist das Diol mit Hydroxylenden das Reaktionsprodukt aus einem aliphatischen Diol (offenkettig oder cycloaliphatisch) und einer aromatischen Disäure, einem aromatischen Disäurehalogenid oder einem aromatischen Disäureanhydrid, wie Terephthalsäure, was ein Oligoesterdiol mit Hydroxylenden mit aromatischen Gruppen liefert. Alternativ in diesem Aspekt kann die Säure eine geradkettige oder cycloaliphatische Disäure, ein Disäureanhydrid oder Disäurehalogenid sein, und das Diol kann Hydrochinon sein, um den Oligoester mit aromatischen Monomeren entlang seiner Hauptkette zu versehen.

**[0021]** In einem anderen wichtigen Aspekt ist der Diolreaktant, der für das Oligoesterdiol verwendet wird, ein geradkettiges aliphatisches oder cycloaliphatisches Diol, und der Disäurereaktant ist eine cycloaliphatische Disäure, ein Disäureanhydrid oder Disäurehalogenid, wobei die Monomere ein Oligoesterdiol mit cycloaliphatischen Gruppen liefern.

**[0022]** In noch einem anderen Aspekt, falls die Disäure, das Disäureanhydrid oder das Halogenid und das Diol, die zur Herstellung des Oligoesterdiols verwendet werden, beide geradkettig sind, kann ein aromatisches Monomer mit Hydroxyl- und Carboxylfunktionalität verwendet werden, um die Eigenschaften der letztlichen Beschichtungszusammensetzung zu verbessern. Diese aromatischen Monomere mit Hydroxy- und Carboxylfunktionalität schließen ortho-, meta- und para-Hydroxybenzoesäure ein. Obwohl wir nicht durch eine Theorie gebunden zu sein wünschen, scheint es, daß die ringförmige und geradkettige Kombination oder aromatische cycloaliphatische Kombination gewünschte Filmeigenschaften liefert.

**[0023]** Das Oligoesterdiol mit Hydroxylenden ist das Reaktionsprodukt aus überschüssigem Diolreaktant mit einem Disäurereaktant.

**[0024]** Der Diolreaktant kann ein oder mehrere Diole sein, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Diethylenglykol, 1,3-Propandiol, hydriertem Bisphenol A, 2,3,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiol, Ethylenglykol, Propylenglykol, 2,4-Dimethyl-2-ethylhexan-1,3-diol, 2-Ethyl-2-isobutyl-1,3-propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Thiodiethanol, 1,2-Cyclohexandimethanol, 1,3-Cyclohexandimethanol, 1,4-Xylylendiol, ethoxyliertem Bisphenol A, Esterdiol 204 (Union Carbide), 3-Hydroxy-2,2-dimethylpropionat, Unoxol-6-diol, Methylpropandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, Hydroxypivalylhydroxypivalat (HPPH), Vinylcyclohexandiol, Dipropylenglykol, Esterdiolen, Dimethylpropionsäure (DMPA) und Mischungen daraus besteht.

**[0025]** Die aromatischen Säuren/Anhydride/Säurehalogenide, die in der Erfindung verwendet werden, werden aus der Gruppe ausgewählt, die aus Terephthalsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Dimethylterephthalsäure, Naphthalindicarboxylat, Tetrachlorphthalsäure, Terephthalsäurebisglykolester, Isophthalsäure, t-Butylisophthalsäure und Mischungen daraus besteht.

**[0026]** Aliphatische Säuren/Anhydride/Säurehalogenide, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, werden aus der Gruppe ausgewählt, die aus Fumarsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecansäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure, Itaconsäure, dimeren Fettsäuren, Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Chlorendicsäure, Diglykolsäure, Nadicsäure und Mischungen daraus besteht.

**[0027]** Cycloaliphatischen Säuren/Anhydride/Säurehalogenide, die in der Erfindung verwendet werden, können Säuren/Anhydride einschließen, wie 1,4-Cyclohexandisäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Dimethylcyclohexandicarboxylat und Mischungen daraus. Mischungen dieser Verbindungen können ebenfalls zur Herstellung der Esterdiole verwendet werden.

**[0028]** Aromatische Diole oder Dihydroxyphenol-Verbindungen, die verwendet werden können, um das Oligoesterdiol herzustellen, schließen Hydrochinon, Katechol, Resorcinol, p,p'-Dihydroxydiphenylmethan, Bis-

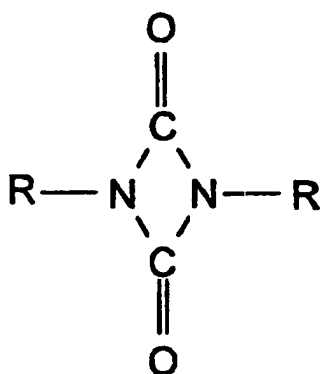
phenol A, p,p'-Dihydroxydiphenylketon, p,p'-Dihydroxydiphenyl und Mischungen daraus ein. Wenn solche Dihydroxy-Verbindungen vom Phenol-Typ verwendet werden, um die Oligoesterdiol herzustellen, ist typischerweise eine Basenkatalyse erforderlich.

**[0029]** Die Reaktion, die das Oligoesterdiol mit Hydroxylenden bildet, wird für eine Dauer und Temperatur durchgeführt, die wirksam zur Bereitstellung eines Oligoesterdiols mit einem Zahlenmittelwert des Molekulargewichts im Bereich von 400 bis 1500 Dalton ist, und dann wird die Reaktion durch Abkühlen auch auf 170 bis 200°C verlangsamt, um das letztere Oligoesterdiol bereitzustellen. Allgemein wird die Reaktion, die das Oligoesterdiol bereitstellt, bei einer Temperatur von 240°C für 4 bis 15 Stunden durchgeführt, bevor die Reaktion abgekühlt wird.

**[0030]** Dieses Oligoesterdiol mit Hydroxylenden mit relativ geringem Molekulargewicht wird dann mit der Polysäure/Anhydrid/Polyolen oder Mischungen daraus umgesetzt, ausgewählt aus Zitronensäure, Pyromellitsäureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit und Ditrithylolpropan. In einem wichtigen Aspekt der Erfindung ist die Polysäure oder die Trisäure, die mit dem Oligoesterdiol mit Hydroxylenden umgesetzt wird, eine aromatische Säure. Die Verzweigungsreaktion wird für eine Dauer und Temperatur durchgeführt, die wirksam zur Bereitstellung des hier beschriebenen verzweigten Oligoesterpolyols ist. Die Reaktion, die das verzweigte Oligoesterpolyol bildet, wird bei einer Temperatur von 180 bis 240°C für 4 bis 15 Stunden durchgeführt.

**[0031]** Uretidion ist ein wichtiger Vernetzer in der vorliegenden Erfindung. Die Menge des Vernetzers in der Zusammensetzung ist wirksam zur Bereitstellung eines Äquivalentverhältnisses von Isocyanat-Gruppen zu Hydroxyl-Gruppen von 0,5:1 bis 1,8:1.

**[0032]** In einem wichtigen Aspekt der Erfindung hat das Uretidion die folgende Struktur:



worin R Verbindungen aus den monomeren Diisocyanaten einschließen kann, wie 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 1,4-Diisocyanatobutan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat, Diphenylmethan-2,4'- und/oder 4,4'-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1,6-Diisocyanatohexan, 1,10-Diisocyanatodecan, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan und andere fachbekannte.

**[0033]** Die Uretidionstruktur ist ein Ergebnis der katalytischen Dimerisierung von monomeren Diisocyanaten, die vom nichtumgesetzten überschüssigen Isocyanatmonomer in Gegenwart eines Katalysators abgetrennt werden. Die nicht-umgesetzten Isocyanat-Gruppen der Uretidionstruktur werden dann mit Esterdiolen kettenverlängert. Eine typische Uretidionstruktur kann das Dimerisierungsprodukt von 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat; IPDI) sein. Die typischer Funktionalität dieser Oligomere ist etwa 2. Das bekannte Uretidiondimer wird dann thermisch in Gegenwart eines Katalysators bei niedrigeren Temperaturen gespalten, um eine ausgehärtete Pulverbeschichtung bei einem niedrigen Temperaturbrennschema zu liefern. Unkatalysierte Uretidiondimere spalten typischerweise thermisch bei ca. 160°C, um weiter mit den Hydroxyl-Gruppen des verzweigten Oligoesterpolyols bei der Bildung einer ausgehärteten Pulverbeschichtungszusammensetzung zu reagieren. Katalysierte Uretidiondimere in einer Pulverbeschichtung spalten thermisch bei Temperaturen von weniger als 160°C, um weiter mit den Hydroxyl-Gruppen des verzweigten Oligoesterpolyols bei der Bildung einer ausgehärteten Pulverbeschichtungszusammensetzung zu reagieren.

**[0034]** Die Spaltung des Uretidion-Rings in Gegenwart von Hydroxylfunktionellen Reaktanten wird bei Tem-

peraturen bis herab zu ca. 160°C gestartet, und das Aushärten der Pulverbeschichtungszusammensetzung schreitet ohne Notwendigkeit einer wirksamen Menge von Polyurethankatalysatoren fort. Allgemein ist weniger als ca. 0,02 Gew.% Urethankatalysator bezogen auf das Gewicht der Pulverbeschichtungszusammensetzung nicht wirksam für die Urethankatalyse und erhöht nicht die Reaktionsgeschwindigkeiten. Das Uretidion, wenn es mit verzweigtem Oligoesterpolyol vermischt und ausgehärtet wird, gibt keine flüchtigen Stoffe ab, wenn sich der Uretidion-Ring öffnet, um Isocyanat-(NCO)-Gruppen zu erzeugen, um mit den Hydroxyl-Gruppen des verzweigten Oligoesters zu vernetzen, um ausgehärtete Pulverbeschichtungen zu ergeben. In einem wichtigen Aspekt, wenn Uretidion als Vernetzer in der Zusammensetzung verwendet wird, enthält die Zusammensetzung 3 bis 60 Gew.% Uretidion-Pulverbeschichtungsvernetzer bezogen auf das Gewicht aus verzweigtem Oligoesterpolyol und Vernetzer.

**[0035]** Somit stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Pulverbeschichtungszusammensetzungen bereit, worin das wie hier beschrieben hergestellte verzweigte Oligoesterpolyol mit einem Uretidion-Pulverbeschichtungsvernetzer und gegebenenfalls mit Hilfsstoffen, die herkömmlich in der Herstellung von Pulverbeschichtungen verwendet werden, vermischt wird.

#### Definitionen

**[0036]** Wie hier verwendet, ist das "Beschichtungsbindemittel" der polymere Teil eines Beschichtungsfilm nach dem Einbrennen und nach dem Vernetzen.

**[0037]** "Polymerer Träger" bezeichnet alle polymeren und harzartigen Komponenten in der formulierten Beschichtung; d.h. vor der Filmbildung. Pigmente und Additive können mit dem polymeren Träger vermischt werden, um eine formulierte Pulverbeschichtungszusammensetzung bereitzustellen.

**[0038]** "Diol" ist eine Verbindung mit zwei Hydroxyl-Gruppen. "Polyol" ist eine Verbindung mit zwei oder mehr Hydroxyl-Gruppen.

**[0039]** "Disäure" ist eine Verbindung mit zwei Carboxyl-Gruppen. "Polysäure" ist eine Verbindung mit zwei oder mehr Carboxyl-Gruppen und kann eine Säure oder ein Säureanhydrid sein.

**[0040]** Ein "Film" wird durch Auftragung der Pulverbeschichtungszusammensetzung auf eine Basis oder ein Substrat und anschließendes Vernetzen gebildet.

**[0041]** "Sintern" bezeichnet den Verlust von teilchenförmigen Eigenschaften des Pulvers während der Lagerung, was zu Klumpen und Agglomeration oder in Extremfällen zu einer festen Masse führt. Mengen von Material werden in der Zusammensetzung verwendet, die wirksam zur Bereitstellung einer pulverförmigen Beschichtung sind, die im wesentlichen ungesintert ist. "Im wesentlichen ungesintert" bedeutet, daß nach Kontakt eines Pulvers mit einem gegebenen Satz von Bedingungen nach Abkühlung auf Raumtemperatur dieses seine teilchenförmigen Eigenschaften mit nur wenigen Klumpen beibehält, die leicht mit moderatem Druck aufgebrochen werden können.

**[0042]** Ein "Katalysator" wird als ein Additiv für eine Harz/Härter- oder Pulverbeschichtungszusammensetzung bei einem gewünschten Konzentrationsniveau definiert, der die chemische Reaktion bei einer vorgeschriebenen Temperatur und einem vorgeschriebenen Druck beschleunigt. Der verwendete Katalysatortyp kann als Gas, Flüssigkeit und/oder Feststoff beschrieben werden. Ein fester Katalysator kann auf einem Träger aufgebracht werden, um ein definiertes Konzentrationsniveau pro Masse von Katalysator für ein vorgeschriebenes Aktivitätsniveau bereitzustellen. Die beschriebenen Katalysatoren sind nicht allein auf Veresterungs-, Umesterungs- und Urethan-Aushärtungsreaktionen beschränkt.

**[0043]** "Polyester" bezeichnet ein Polymer, das -C(O)O-Bindungen in der Hauptkette des Polymers aufweist. "Oligomer" bezeichnet eine Verbindung, die allgemein monomere Struktureinheiten hat und ähnlich einem Polymer ist, aber einen Zahlenmittelwert des Molekulargewichts von nicht mehr als ca. 7500 Dalton mit oder ohne monomere Struktureinheiten hat. Ein "Polymer" wird einen Zahlenmittelwert des Molekulargewichts von über ca. 7500 Dalton haben.

**[0044]** "Säurezahl" oder "Säurewert" bezeichnet die Anzahl von Milligramm Kaliumhydroxid, die für die Neutralisation von freien Säuren erforderlich sind, die in 1 g Harz vorhanden sind.

**[0045]** "Hydroxylzahl" oder "Hydroxylwert", ebenfalls "Acetylzahl" genannt, ist eine Zahl, die das Ausmaß an-

gibt, in dem eine Substanz acetyliert werden kann; sie ist die Anzahl von Milligramm Kaliumhydroxid, die zur Neutralisation der Essigsäure erforderlich sind, die beim Verseifen von 1 g acetylierter Probe freigesetzt wird.

#### Verzweigtes Oligoesterharz mit Hydroxylenden

**[0046]** Sowohl Tg als auch die Schmelzviskosität des Harzes werden stark durch die Wahl der Monomere beeinflusst. In einem wichtigen Aspekt der Erfindung wird das verzweigte Oligoesterharz mit Hydroxylenden durch ein zweistufiges Verfahren hergestellt. In Stufe 1 wird ein Oligoesterdiol mit Hydroxylenden hergestellt, und in Stufe 2 wird ein verzweigtes Oligoesterpolyol mit Hydroxylenden gebildet.

**[0047]** Stufe 1: In Stufe 1 wird ein Oligoesterdiol mit Hydroxylenden durch die Veresterungs- oder Kondensationsreaktion eines stöchiometrischen molaren Überschusses eines Diols (relativ zu den Carboxyl-Gruppen an der Säure) mit einer Dicarbonsäure, einem Dicarbonsäureanhydrid oder einem Dicarbonsäurehalogenid, wie einem Säurechlorid, gebildet.

(1) Dirole, die in der Reaktion verwendet werden können, können aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Diethylenglykol, 1,3-Propandiol, hydriertem Bisphenol A, 2,3,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiol, Ethylenglykol, Propylenglykol, 2,4-Dimethyl-2-ethylhexan-1,3-diol, 2-Ethyl-2-isobutyl-1,3-propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Thiodiethanol, 1,2-Cyclohexandimethanol, 1,3-Cyclohexandimethanol, 1,4-Xylylendiol, ethoxyliertem Bisphenol A, Esterdiol 204 (Union Carbide), 3-Hydroxy-2,2-dimethylpropionat, Unoxol-6-diol, Methylpropandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, Hydroxypivalylhydroxypivalat (HPPH), Vinylcyclohexandiol, Dipropylenglykol, Esterdiolen, Dimethylolpropionsäure (DMPA) und Mischungen daraus besteht. Aromatische Dirole, wie Hydrochinon, Katechol, Resorcinol, p,p'-Dihydroxydiphenylmethan, Bisphenol A, p,p'-Dihydroxydiphenylketon, p,p'-Dihydroxydiphenyl und Mischungen daraus, können ebenfalls mit geradkettigen oder cycloaliphatischen Disäuren umgesetzt werden.

(2) Aromatische Disäuren, aliphatische Disäuren und/oder cycloaliphatische Disäuren oder Anhydride oder Säurehalogenide können zur Herstellung der Dirole mit Hydroxylenden verwendet werden.

**[0048]** In einem wichtigen Aspekt wird die aromatische Säure/Anhydrid/Säurehalogenid aus der Gruppe ausgewählt, die aus Terephthalsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Dimethylterephthalsäure, Naphthalindicarboxylat, Tetrachlorphthalsäure, Terephthalsäurebisglykolester, Isophthalsäure, t-Butylisophthalsäure und Mischungen daraus oder Säurehalogeniden davon besteht.

**[0049]** Aliphatische Säuren/Anhydride/Säurehalogenide, die in der Erfindung verwendet werden können, schließen Fumarsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecansäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure, Itaconsäure, dimere Fettsäuren, Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Chlorendicsäure, Diglykolsäure, Nadicsäure und Mischungen daraus ein.

**[0050]** Cycloaliphatische Säuren/Anhydride/Säurehalogenide, die in der Erfindung verwendet werden können, schließen Säuren/Anhydride, wie 1,4-Cyclohexandisäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Dimethylcyclohexandicarboxylat und Mischungen daraus, ein.

**[0051]** Mischungen dieser Verbindungen können ebenfalls zur Herstellung der Esterdirole als gemischte funktionelle Zwischenstufen verwendet werden. Esterdirole sind diejenigen, die in einer bekannten Weise aus Lactonen und zweiwertigen Alkoholen als Ausgangsmoleküle durch eine Ringöffnungsreaktion hergestellt werden. Die Herstellung von Esterdiolen kann Lactone einschließen, wie  $\beta$ -Propiolacton,  $\gamma$ -Butyrolacton,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Valerolacton,  $\epsilon$ -Caprolacton, 3,5,5- und 3,3,5-Trimethylcaprolacton oder Mischungen daraus. Geeignete Ausgangsmoleküle schließen die beschriebenen aufgeführten zweiwertigen Alkohole ein.

**[0052]** In einem sehr wichtigen Aspekt der Erfindung ist die aromatische Säure eine oder mehrere aromatische Säuren, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Terephthalsäure (TPA), Isophthalsäure (IPA) und t-Butylisophthalsäure besteht. Diese werden mit einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Diol, wie Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 2-Butyl-2-ethyl, 1,3-Propandiol und 1,4-Cyclohexandimethanol, umgesetzt.

**[0053]** Die Diol-Komponente und Disäurekomponente sind jeweils in Mengen vorhanden, die wirksam sind, um die Beschichtungszusammensetzung und die anschließende Beschichtung mit den beschriebenen Eigenschaften zu versehen. In einem wichtigen Aspekt der Erfindung wird die Kombination aus Neopentylglykol und 1,6-Hexandiol einem Molverhältnis von 4,0:1 bis 7,0:1, bevorzugt 5,6:1, mit TPA, IPA oder t-Butylisophthalsäu-

re umgesetzt, um eine Beschichtungszusammensetzung mit einem akzeptablen Tg bereitzustellen.

**[0054]** Die Reaktion zum Erhalt von Oligoesterdiol mit Hydroxylenden kann bei ca. 240°C für 4 bis 15 Stunden durchgeführt werden und wird dann abgekühlt, um das allgemein lineare Produkt mit dem Mn von 400 bis 1500 Dalton zu erhalten. Falls eine aliphatische Säure mit einer aromatischen Dihydroxyl-Verbindung, wie Hydrochinon, Catechol, Resorcinol, p,p'-Dihydroxydiphenylmethan, Bisphenol A, p,p'-Dihydroxydiphenylketon, p,p'-Dihydroxydiphenyl und Mischungen daraus, umgesetzt wird, ist typischerweise die Verwendung von Basenkatalysatoren erforderlich.

**[0055]** Stufe 2: In Stufe 2 wird das in Stufe 1 hergestellte Oligoesterdiol mit Hydroxylenden umgesetzt, um ein verzweigtes Oligoesterpolyol mit Hydroxylenden zu bilden. In einem wichtigen Aspekt der Erfindung wird der in Stufe 1 hergestellte Oligoester mit Hydroxylenden mit einer Polysäure/Anhydriden oder einer Mischung aus Polysäuren/Anhydriden, die wenigstens eine Trisäure sind, umgesetzt. Die Trisäure oder Trisäuremischung wird aus der Gruppe ausgewählt, die aus Trimellitsäureanhydrid (TMA) und Zitronensäure besteht. In einem sehr wichtigen Aspekt ist die Trisäure eine aromatische Säure, wie Trimellitsäureanhydrid.

**[0056]** In einem wichtigen Aspekt der Erfindung hat der resultierende verzweigte Oligoester mit Hydroxylenden eine Hydroxylfunktionalität von 1,5 bis 5,0, eine Hydroxylzahl von 15 bis 250, eine Säurezahl von 1 bis 25 und einen Zahlenmittelwert des Molekulargewichts im Bereich von 1000 bis 7500 Dalton. Der verzweigte Oligoester mit Hydroxylenden hat ein Tg von wenigstens 40°C und in einem wichtigen Aspekt von 40 bis 80°C. In einem sehr wichtigen Aspekt ist das Verhältnis von Oligoester mit Hydroxylenden zu Polysäure 9,0:1 bis 30:1.

#### Vernetzer

**[0057]** Uretidion-Vernetzer: In einem wichtigen Aspekt der Erfindung ist der Uretidion-Vernetzer ein intern verkapptes Isocyanat oder ein Dimer eines Isocyanats. Beispiele für Uretidion-Vernetzer, die akzeptabel zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung sind, schließen Crelan LS2147 (Bayer) und Alcure 4147 (McWhorter Technologies) ein. Die Herstellung von Uretidion-Vernetzer liefert eine durchschnittliche NCO-Funktionalität auf Basis der freien NCO-Gruppen von ca. 1,9. Der freie NCO-Gehalt ist typischerweise weniger als ca. 1 %. In einem sehr wichtigen Aspekt wird die Pulverbeschichtungszusammensetzung ca. 3 bis ca. 60 Gew.% Uretidion-Vernetzer auf Basis des Gewichts aus verzweigtem Oligoesterpolyol mit Hydroxylenden und Vernetzer einschließen.

#### Herstellung und Anwendung des wärmehärtenden Pulvers

**[0058]** Zur Herstellung der wärmehärtenden Pulverzusammensetzungen werden das verzweigte Oligoesterharz mit Hydroxylenden, der Vernetzer und verschiedene Hilfsstoffe, die herkömmlich zur Herstellung von Pulverbeschichtungen und Anstrichmitteln verwendet werden, homogen vermischt. Diese Homogenisierung wird zum Beispiel durch Schmelzen des Oligoesters, des Vernetzers und der verschiedenen Hilfsstoffe bei einer Temperatur innerhalb des Bereiches von ca. 70 bis ca. 130°C durchgeführt, bevorzugt in einem Extruder, zum Beispiel einem Buss-Ko-Kneader-Extruder oder einem Doppelschneckenextruder des Werner-Pfleiderer- oder Baker-Perkins-Typs. Man läßt das Extrudat dann abkühlen, es wird gemahlen und gesiebt, um ein Pulver zu erhalten, das zur elektrostatischen oder Fließbetauftragung geeignet ist.

**[0059]** Ein weiterer Faktor, der die Viskosität und den Fluß beeinflusst, ist der Grad der Pigmentierung und Füllstoffe im System. Hohe Mengen von Pigmentierung und/oder Füllstoffen lenken vom Fluß des Systems durch Erhöhen der Schmelzviskosität ab. Organische Pigmente mit feiner Teilchengröße, wie Ruß, Phthalocyaninblau und Chinacridone, verursachen eine signifikante Erhöhung der Schmelzviskosität selbst bei geringen Mengen.

**[0060]** Die Hilfsstoffe, die zu den wärmehärtenden Pulverzusammensetzungen zugegeben werden können, schließen UV-absorbierende Verbindungen ein, wie Tinuvin 900 (von CIBA-GEIGY Corp.), Lichtstabilisatoren auf Basis sterisch gehinderter Amine (z.B. Tinuvin 144 von CIBA-GEIGY Corp.), phenolische Antioxidantien (z.B. Irganox 1010 und Irgafos von CIBA-GEIGY Corp.) und Stabilisatoren des Phosphonit- oder Phosphit-Typs. Eine Vielzahl von Pigmenten kann ebenfalls zu den wärmehärtenden Pulverzusammensetzungen hinzugegeben werden. Beispiele für Pigmente, die in der Erfindung eingesetzt werden können, sind Metalloxide, wie Titandioxid, Eisenoxid, Zinkoxid und dgl., Metallhydroxide, Metallpulver, Sulfide, Sulfate, Carbonate, Ruß, Eisenblau, organische Rotpigmente, organische Gelbpigmente, organische Braunpigmente und dgl. Hilfsstoffe können ebenfalls Verlaufmittel einschließen, wie Resiflow PV5 (von WORLEE), Modaflow 3 und

2000 (von MONSANTO), Acronal 4F (von BASF), Resiflow P-67 (von Estron), Weichmacher, wie Dicyclohexylphthalat, Triphenylphosphat, Mahlhilfen und Entgasungsmittel, wie Benzoin. Beispiele für Füllstoffe sind Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Permanentweiß, Baryte, Silicate, Talkum, Kaolin, und dgl. Diese Hilfsstoffe werden in herkömmlichen Mengen hinzugegeben, wobei es sich versteht, daß undurchsichtig machende Hilfsstoffe ausgelassen werden sollten, falls die wärmehärtenden Pulverbeschichtungen als klare Beschichtungen verwendet werden.

**[0061]** Zusätzlich können ebenfalls Urethankatalysatoren mit der wärmehärtenden Pulverzusammensetzung der Erfindung vermischt werden. In der vorliegenden Erfindung nützliche Katalysatoren schließen 1,5-Diazabicyclo(4.3.0)non-5-en, 1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-en, Dibutylzinndilaurat, Butanzinnsäure, Dibutylzinnoxid, Zinn(II)-oxid und andere fachbekannte ein.

**[0062]** Die Pulverbeschichtungszusammensetzungen, die in der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, sind geeignet zur Auftragung auf zu beschichtende Gegenstände durch herkömmliche Techniken (aber nicht darauf beschränkt), zum Beispiel durch Auftragung mittels einer elektrostatischen oder tribostatischen Sprühpistole; Powder Cloud-Technologie (Material Sciences Corporation) oder durch die allgemein bekannte Fließbettbeschichtungstechnik. In einem wichtigen Aspekt kann die Zusammensetzung zur Bereitstellung sehr dicker Beschichtungen verwendet werden.

**[0063]** Nach dem Auftragen auf den betreffenden Gegenstand werden die abgeschiedenen Beschichtungen durch Erwärmen in einem Ofen ausgehärtet. In einem wichtigen Aspekt wird das Aushärten ohne Katalysator bei einer Temperatur von bis herab zu ca. 160°C für ca. weniger als 35 Minuten bewirkt, um eine ausreichende Vernetzung zu erhalten, um die beschriebenen Beschichtungseigenschaften bereitzustellen. Alternativ können die wünschenswerten Beschichtungseigenschaften durch Aushärten bei einer Temperatur von ca. 200°C für ca. 5 Minuten, Erwärmen auf ca. 180°C für ca. 15 Minuten und Bandbeschichten durch Erwärmen auf ca. 350°C für ca. 40 Sekunden erhalten werden. Eine Aushärtung durch Infrarot-(IR)- oder Induktionserwärmung ist ebenfalls einsetzbar. In dem Aspekt der Erfindung, in dem Urethankatalysator verwendet wird, können wünschenswerte Beschichtungseigenschaften durch Aushärten bei einer Temperatur von bis herab zu ca. 130°C für ca. 10 bis ca. 30 Minuten erhalten werden.

**[0064]** Die folgenden Beispiele veranschaulichen Verfahren zur Durchführung der Erfindung und sollten als illustrativ, aber nicht beschränkend für den Umfang der Erfindung verstanden werden, der in den anhängenden Ansprüche definiert wird.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

##### Stufe 1

#### Herstellung von Oligomer mit Hydroxylenden

Reaktant	Gewicht
Neopentylglykol (Eastman)	805 g
1,6-Hexandiol (UBE)	161 g
Terephthalsäure (Amoco)	1145 g
Butylchlorzinndihydroxid (Elf-Atochem)	2,1 g
Antioxidans (Weston 618-General Electric)	4,6 g

**[0065]** Die Mischung wurde allmählich auf 205°C erwärmt und dann bei 240°C zu einem Säurewert von 4 bis 7 mg KOH/g Harz mit einer ICI-Kegel-Platte-Viskosität von 10-14 Poise bei 125°C verarbeitet. Die Hydroxylzahl dieses Oligomers wurde zu ca. 130-140 mg KOH/g Harz bestimmt.

##### Stufe 2

#### Herstellung von verzweigtem Oligoester mit Hydroxylenden

**[0066]** Das obige Oligomer wurde auf 180°C abgekühlt, und 153,5 g Trimellitsäureanhydrid wurden hinzugegeben. Die Temperatur wurde auf 210-215°C erhöht und das Vakuum langsam über einen Zeitraum von 50 Minuten angelegt, bis ein Vakuum von 23-24 inHg erhalten wurde. Die Reaktion wurde durch regelmäßiges

Entnehmen einer Probe und Bestimmen der Säurezahl und ICI-Kegel-Platte-Viskosität bei 200°C überwacht. Als eine ICI-Kegel-Platte-Viskosität von 50-60 Poise und eine Säurezahl von 4-10 mg KOH/g Harz erhalten wurden, wurde die Schmelze auf 195°C abgekühlt und aus dem Kolben abgelassen. Die Farbe des Harzes war beinahe farblos/transparent bis zu einer hellgelben Farbe. Weitere Beispiele des verzweigten Oligoesters mit Hydroxylenden sind in Tabelle 1 gezeigt.

## Beispiel 2

### Herstellung von Pulverbeschichtungen

**[0067]** Alle Oligoester wurden zu einer weißen Hochglanz-Pulverbeschichtung verarbeitet, die wie folgt hergestellt wurde:

Oligoesterharz aus Beispiel 1	1000 g
Alcure 4147 (McWhorter Technologies)	310 g
Modaflow 2000 (Verlauf mittel-Monsanto)	15 g
Benzoin (Entgasungsmittel)	6 g
Titandioxid (DuPont R-960)	450 g

**[0068]** Alle obigen Bestandteile werden zunächst in einer Hochgeschwindigkeitsmühle, wie einem Welexmischer, vermischt, wodurch eine homogene Mischung erhalten wird. Die resultierende Mischung wurde durch einen Doppelschneckenextruder (ZSK 30 Werner-Pfleiderer) mit Zone 1 bei 80°C und Zone 2 bei 122°C verarbeitet. Die resultierende Schmelze wurde auf ein Paar von wassergekühlten Quetschwalzen abgelassen, aus denen die austretende abgekühlte Bahn grob zerbrochen wurde, bevor sie in einem Brinkman-Mahlwerk pulverisiert wurde. Das resultierende Pulver wurde durch ein 100 mesh-Sieb gesiebt. Diese Pulverbeschichtung wurde elektrostatisch auf polierte Stahlbleche aufgesprüht. Die physikalischen Eigenschaften der formulierten Pulverbeschichtung werden nach einer 5-minütigen Aushärtung bei 200°C für eine Filmdicke von 38,1-55,9 µm (1,5-2,2 mils) bestimmt. Die Zusammensetzung und die Testergebnisse dieser Pulverbeschichtungen sind in Tabelle 2 angegeben.

**[0069]** Die folgende Tabelle 1 enthält Beispiele für Oligoester, die durch die gleiche Technik wie in Beispiel 1 gezeigt hergestellt werden.

Tabelle 1

## Zusammensetzung und Eigenschaften der Oligoester

Zusammensetzung (g)	1	2	3	4	5	6	7
Neopentylglykol	953	881	881	878	809	806	804
1,6-Hexandiol	-	80	80	80	161	160	160
Terephthalsäure	1145	1144	1144	1140	1145	1138	1135
Butylchlorzinnidihydroxid	2,26	2,26	2,26	2,26	2,26	2,26	2,26
Weston 618	4,52	4,52	4,52	4,52	4,52	4,52	4,52
Trimellitsäureanhydrid	161,00	163,00	163,00	171,00	155,00	163,00	171,00
Gesamt	2265,78	2274,78	2274,78	2275,78	2276,78	2273,78	2276,78
-H <sub>2</sub> O	265,78	274,78	274,78	275,78	276,78	273,78	276,78
Ausbeute	2000,00	2000,00	2000,00	2000,00	2000,00	2000,00	2000,00
<b>Harzeigenschaften</b>							
Säurezahl	10,1	8,3	7,2	9,5	5,2	7,4	9,3
Hydroxylzahl	60	55	62	65	64	64	64
ICI-Viskosität bei 200°C	55	62	62	57	52	55	61
Glasübergangstemperatur °C	66	59	60	59	51	53	52
Zahlenmittelwert des Molekulargewichts (GPC)	2950	3140	3666	3190	3123	3179	3042

Tabelle 2

## Filmauswertung der Oligoester

Harz	1	2	3	4	5	6	7	30-3000 Kontrolle	Kompeti- tives Harz 1	Kompeti- tives Harz 2
Glanz 60°	92	92	90	92	92	89	90	90	91	88
20°	82	80	72	76	77	75	76	76	78	66
Schlagzähigkeit in lb***										
Direkt	160	160	160	160	160	160	160	80	160	160
Revers	160	160	160	160	160	160	160	10	160	160
MEK-Reibungen* (50 Doppelreibungen)	4	4	4	3	3,5	4	4	3	3,5	3
Fluß/Verlauf**	6	6	6	6	6	6	6	7	4	2
Gelzeit 204°C (400°F) s	89	90	83	77	94	80	77	92	98	47
45° geneigtes Blech Pillenfluß bei 190°C (375 °F), mm	150	148	126	147	145	139	126	150	150	98

\* Visuell auf einer Skala von 0-5 bewertet, worin gilt: 0 = sehr schlecht, 5 = ausgezeichnet

\*\* PCI-Fließstandards auf einer Skala von 1-10, worin gilt: 1 = schlechter Fluß, 10 = glatt

\*\*\* 1 in·lb = 0,113 N/·m

**[0070]** Es wird erwartet, daß den Fachleuten bei Berücksichtigung der vorhergehenden ausführlichen Beschreibung der Erfindung zahlreiche Modifikationen und Variationen in der Durchführung der Erfindung auffallen werden. Entsprechend ist es beabsichtigt, daß solche Modifikationen und Variationen im Umfang der folgenden Ansprüche eingeschlossen sind.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Pulverbeschichtungszusammensetzung, die bei Auftragung auf ein Substrat wirksam ist zur Bereitstellung einer ausgehärteten Beschichtung mit einem Tg von wenigstens 40°C, einer Bleistifhärte von wenigstens HB, einer direkten Schlagzähigkeit von wenigstens 9 N·m (80 in lb) und einer reversen Schlagzähigkeit von wenigstens 9 N·m (80 in lb) bei einer ausgehärteten Filmdicke von 20,3 bis 63,5 µm (0,8 bis 4,0 mils), wobei das Verfahren umfaßt:

Vermischen eines verzweigten Oligoesterpolyols mit Hydroxylenden mit einem Uretidion-Vernetzer, um die Pulverbeschichtungszusammensetzung bereitzustellen, worin das verzweigte Oligoesterpolyol mit Hydroxylenden eine Hydroxylzahl im Bereich von 15 bis 250, eine Säurezahl von 1 bis 25 und einen Zahlenmittelwert des Molekulargewichts im Bereich von 1.000 bis 7.500 Dalton hat, und worin das verzweigte Oligoesterpolyol mit Hydroxylenden das Reaktionsprodukt aus einem Oligoesterdiol mit Hydroxylenden und einer Polysäure oder einem Anhydrid mit einer Carboxylfunktionalität von wenigstens 3 ist; und worin der Uretidion-Vernetzer wirksam ist zur Bereitstellung eines Äquivalentverhältnisses von Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 0,5:1,0 bis 1,8:1 und der Uretidion-Vernetzer in einer Menge vorhanden ist, die wirksam ist zum Aushärten der Pulverbeschichtungszusammensetzung bei Temperaturen von 160°C ohne Verwendung einer wirksamen Menge von Urethankatalysator und bei Temperaturen von weniger als 160°C unter Verwendung einer wirksamen Menge von Urethankatalysator.

2. Verfahren zur Herstellung einer Pulverbeschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin das Äquivalentverhältnis von Oligoesterdiol mit Hydroxylenden zu Polysäure oder Anhydrid 9:1 bis 30:1 ist.

3. Verfahren zur Herstellung einer Pulverbeschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 2, worin das Oligoesterdiol mit Hydroxylenden das Reaktionsprodukt aus einem Diolreaktanten und einem Disäurereaktanten ist, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einer offenkettigen aliphatischen Dicarbonsäure, einer cycloaliphatischen Dicarbonsäure, einer aromatischen Dicarbonsäure, einem offenkettigen aliphatischen Dicarbonsäureanhydrid, einem cycloaliphatischen Dicarbonsäureanhydrid, einem aromatischen Dicarbonsäureanhydrid, einem offenkettigen Dicarbonsäurehalogenid, einem cycloaliphatischen Dicarbonsäurehalogenid, einem aromatischen Dicarbonsäurehalogenid und Mischungen daraus besteht, wobei die Reaktion des Diolreaktanten und des Disäurereaktanten bei einer Dauer und Temperatur erfolgt, die wirksam zur Bereitstellung des Oligoesterdiols mit Hydroxylenden mit einem Molekulargewicht im Bereich von 400 bis 1.500 Dalton ist.

4. Verfahren zur Herstellung einer Pulverbeschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 3, worin der Disäurereaktant einen aromatischen Disäurereaktanten einschließt und der aromatische Disäurereaktant eine aromatische Säure, ein Säureanhydrid oder Säurehalogenid von Terephthalsäure, Phthalsäure, Dimethylterephthalsäure, Naphthalindicarboxylat, Tetrachlorphthalsäure, Terephthalsäurebisglycolester, Isophthalsäure, t-Butylisophthalsäure oder Mischungen daraus ist.

5. Verfahren zur Herstellung einer Pulverbeschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 3, worin der Disäurereaktant einen cycloaliphatischen Disäurereaktanten einschließt und der cycloaliphatische Disäurereaktant die cycloaliphatische Säure, das cycloaliphatische Anhydrid oder cycloaliphatische Säurehalogenid von 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, Hexahydrophthalsäure, Dimethylcyclohexandicarbonsäure oder Mischungen daraus ist.

6. Verfahren zur Herstellung einer Pulverbeschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 3, worin der Diolreaktant aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Neopentylglycol, 1,6-Hexandiol, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und Mischungen daraus besteht, der Disäurereaktant aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einem aromatischen Disäurereaktanten, einem cycloaliphatischen Disäurereaktanten und Mischungen daraus besteht, und der aromatische Disäurereaktant die aromatische Säure, das Säureanhydrid oder das Säurehalogenid von Terephthalsäure, Phthalsäure, Dimethylterephthalsäure, Naphthalindicarboxylat, Tetrachlorphthalsäure, Terephthalsäurebisglycolester, Isophthalsäure, t-Butylisophthalsäure und Mischungen daraus ist und der cycloaliphatische Reaktant die cycloaliphatische Disäure, das cycloaliphatische Anhydrid oder das cycloaliphatische Säurehalogenid von 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, Hexahydrophthalsäure, Dimethylcyclohexandicarbonsäure oder Mischungen daraus ist.

7. Verfahren zur Herstellung einer Pulverbeschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 6, worin die Polysäure oder das Anhydrid eine Trisäure ist.

8. Verfahren zur Herstellung einer Pulverbeschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 7, worin das verzweigte Oligoesterpolyol mit Hydroxylenden eine Hydroxylfunktionalität von 1,5 bis 5,0 hat.

9. Verfahren zur Herstellung einer Pulverbeschichtungszusammensetzung gemäß Anspruch 7, worin die Reaktion, die das Oligoesterdiol mit Hydroxylenden bildet, auf 170 bis 200°C abgekühlt wird, um das Oligoesterdiol mit einem Molekulargewicht von 400 bis 1.500 Dalton bereitzustellen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen