

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation<sup>6</sup> : <b>C09D 151/08, C08F 283/12</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 97/12005</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. April 1997 (03.04.97)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/04208</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 26. September 1996 (26.09.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 35 824.4 26. September 1995 (26.09.95) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel- Platz 4, D-81737 München (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GECK, Michael [DE/DE]; Einsteinstrasse 1, D-84489 Burghausen (DE). GOE- BLMEIER, Walter [DE/DE]; Dorfstrasse 18a, Roggling, D-84329 Wurmannsquick (DE). DEUBZER, Bernward [DE/DE]; Virchowstrasse 14, D-84489 Burghausen (DE). PATRICK, Ekkehard [DE/DE]; Hochgerweg 1, D-84508 Burgkirchen (DE).</p> <p>(74) Anwälte: SCHUDERER, Michael usw.; Wacker-Chemie GmbH, Zentralabteilung PML, Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, NO, PL, RU, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: PRECROSS-LINKED SILICONE ELASTOMER PARTICLES WITH ORGANOPOLYMER SHELL AS FORMULATION CONSTITUENT IN POWDER COATING MATERIALS</p>		
<p>(54) Bezeichnung: VORVERNETZTE SILICONELASTOMER-PARTIKEL MIT ORGANOPOLYMERHÜLLE ALS FOR- MULIERUNGSBESTANDTEIL IN PULVERLACKEN</p>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>The invention relates to the use of precross-linked silicone elastomer particles with an organopolymer shell as the formulation constituent in powder coating material compositions based on thermoplastic or thermosetting binding agents said silicone elastomer particles contain (a) 5 to 95 % by weight, in relation the total weight of the copolymerisate, of a nucleus polymer of the general formula <math>(R_2SiO_{2/2})_x.(RSiO_{3/2})_y.(SiO_{4/2})_z</math> with <math>x = 5</math> to 99.5 mol %, <math>y = 0.5</math> to 95 mol %, <math>z = 0</math> to 30 mol %, and (b) 5 to 95 % by weight, in relation to the total weight of the copolymer, a shell made of organopolymer of ethylenically mono or multi-unsaturated monomers, R standing for identical or different monovalent C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl or alkenyl residues, aryl residues or substituted hydrocarbon residues.</p>		
<p>(57) Zusammenfassung</p>		
<p>Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von vorvernetzten Siliconelastomer-Partikeln mit Organopolymerhülle als Formulierungsbestandteil in Pulverlack-Zusammensetzungen auf der Basis von thermoplastischen oder duroplastischen Bindemitteln, wobei die Siliconelastomer-Partikel a) 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, eines Kernpolymeren der allgemeinen Formel <math>(R_2SiO_{2/2})_x.(RSiO_{3/2})_y.(SiO_{4/2})_z</math> mit <math>x = 5</math> bis 99.5 Mol-%, <math>y = 0.5</math> bis 95 Mol-%, <math>z = 0</math> bis 30 Mol-%, und b) 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, einer Hülle aus Organopolymer ein- oder mehrfach ethylenisch ungesättigter Monomere, enthalten, und R gleiche oder verschiedene einwertige Alkyl- oder Alkenyl-Reste mit 1 bis 6 C-Atomen, Aryl-Reste oder substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeutet.</p>		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LU	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MD	Republik Moldau	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
EE	Estland	ML	Mali	UG	Uganda
ES	Spanien	MN	Mongolei	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MR	Mauretanien	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MW	Malawi	VN	Vietnam
GA	Gabon				

- 1 -

### Vorvernetztes Siliconelastomer-Partikel mit Organopolymerhülle als Formulierungsbestandteil in Pulverlacken

Die Erfindung betrifft die Verwendung von vorvernetzten Siliconelastomer-Partikeln mit Organopolymerhülle als Formulierungsbestandteil in Pulverlacken, sowie Pulverlack-Zusammensetzungen auf der Basis von thermoplastischen oder duroplastischen Bindemitteln mit vorvernetzten Siliconelastomer-Partikel mit Organopolymerhülle.

Pulverlacke bestehen aus festen Bindemitteln auf der Basis von thermoplastischen oder duromeren Kunststoffen wie Epoxid-, Polyurethan-, Acryl- oder Polyesterharzen, Pigmenten und weiteren Additiven wie beispielsweise Vernetzungskatalysatoren. Diese Zusammensetzungen werden in Pulverform auf vorwiegend metallische Substrate aufgetragen. Die angeführten thermoplastischen oder duromeren Bindemittel sind generell hart, aber spröde; für die Verbesserung der Lackeigenschaften ist daher häufig eine Zähmodifizierung der Polymer-systeme erforderlich.

Um gute Schlagzähigkeiten bei gleichzeitigem Erhalt der bestehenden, gewünschten Polymereigenschaften wie Härte, Formbeständigkeit und mechanische Festigkeit zu erzielen, muß der Zähmodifizier in Form separater, diskreter Mikrophasen mit optimierter Partikelgröße und -form in die Thermoplast- bzw. Duromersysteme eingebaut werden. Dies ist in kontrollierter und reproduzierbarer Weise nur realisierbar, indem der Zäh-

- 2 -

modifier in Form von Partikeln mit definierter Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung als Blendkomponente eingesetzt wird. Weiterhin muß eine gute Verträglichkeit des partikulären Modifiers mit der Polymermatrix gegeben sein. Dann werden die Domänengrößen der Modifierphase über den Partikeldurchmesser exakt definiert. Nur bei vollständiger Phasenseparation tritt keine unerwünschte Weichmachung der Polymermatrix auf, die einen Verlust bzw. eine negative Beeinflussung der Eigenschaften der Polymermatrix wie Härte, Formbeständigkeit und mechanische Festigkeit zur Folge hätte.

Silicone sind als Modifier für Thermoplasten oder Duromere bekannt und von besonderem Interesse, da diese nicht nur die Schlagzähigkeit erhöhen, sondern auch Tieftemperaturflexibilität, Witterungsbeständigkeit, Beständigkeit gegen Temperaturwechselbeanspruchung und chemische Beständigkeit von thermoplastischen und duromeren Organopolymer-Systemen verbessern. Allgemein von Nachteil ist allerdings die prinzipielle Unverträglichkeit von Siliconen mit Organopolymeren. Durch diese Unverträglichkeit ergeben sich bei der Verwendung von Siliconölen und -harzen als Zusätze zu Bindemitteln für Pulverlacke generell Verarbeitungsprobleme, wie Kontamination in den Misch- und Extrudiervorrichtungen. Bei der Anwendung können Verlaufsstörungen auftreten, durch Migration der Silicone werden Haftungsprobleme und Probleme bei der Überlackierbarkeit hervorgerufen.

In der US-A 5280098 werden epoxyfunktionelle Siliconharze als alleiniges Bindemittel bzw. als Bindemittelbestandteil in Kombination mit organischen Harzen zur Formulierung von Pulverlacken beschrieben. Durch die Einführung der Epoxidgruppen soll die Elastizität und die Kompatibilität mit dem organischen Harz verbessert werden. Das Konzept der kontrollierten Mikrophasenseparation ist mit den epoxyfunktionellen Siliconharzen nicht realisierbar, da diese keine partikuläre

- 3 -

Struktur mit definiertem Partikeldurchmesser aufweisen.

In der US-A 5227435 wird vorgeschlagen, in Pulverlacken das Polyester-Bindemittel durch siliconmodifizierte Polyester zu substituieren, welche durch Kondensation von OH-funktionalen Siloxanen mit Glykol, anschließender Veresterung mit Carbonsäuren und Umsetzung mit Anhydriden erhalten werden. Die EP-A 275051 betrifft unter anderem mit Acrylat gefropfte Siliconharze, welche als Bindemittel für Pulverlacke mit verbessertem Eigenschaftsprofil der damit erhältlichen Beschichtungsfilm beschreiben werden.

Nachteilig bei der Vorgehensweise gemäß US-A 5227435 und EP-A 275051 ist, daß die darin beschriebenen Siliconcopolymere als Bindemittel zum Ersatz der herkömmlichen Thermoplasten oder Duroplasten beschrieben werden. Folglich muß der Siliconbestandteil durch aufwendige chemische Reaktion in das jeweilige Polymersystem eingebaut werden, jedes spezifische Bindemittelsystem muß von Grund auf neu synthetisiert werden. Die silicontypischen Kontaminationsprobleme werden auch durch solche Bindemittelsysteme nicht ausgeschlossen. Eine kontrollierte Mikrophasenseparation ist hier ebenfalls nicht gegeben, da es sich wiederum nicht um Modifier mit partikulärer Struktur handelt.

Es bestand daher die Aufgabe, Pulverlack-Zusammensetzungen auf der Grundlage herkömmlicher thermoplastischer oder duroplastischer Bindemittel zur Verfügung zu stellen, welche verbesserte Schlagzähigkeit und Witterungsbeständigkeit aufweisen, bei gleichzeitigem Erhalt der bestehenden, gewünschten Polymereigenschaften des Bindemittels wie Härte, Formbeständigkeit und mechanische Festigkeit.

Überraschenderweise konnte diese Aufgabe durch die Verwendung von vorvernetzten Siliconelastomer-Partikeln mit Orga-

- 4 -

nopolymerhülle als Formulierungsbestandteil in Pulverlacken auf der Basis von thermoplastischen oder duroplastischen Bindemitteln gelöst werden.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von vorvernetzten Siliconelastomer-Partikeln mit Organopolymerhülle als Formulierungsbestandteil in Pulverlack-Zusammensetzungen auf der Basis von thermoplastischen oder duroplastischen Bindemitteln, wobei die Siliconelastomer-Partikel

- a) 5 bis 95 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, eines Kernpolymeren der allgemeinen Formel  $(R_2SiO_2/2)_x \cdot (RSiO_3/2)_y \cdot (SiO_4/2)_z$  mit  $x = 5$  bis 99.5 Mol%,  $y = 0.5$  bis 95 Mol%,  $z = 0$  bis 30 Mol%, und
- b) 5 bis 95 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, einer Hülle aus Organopolymer ein- oder mehrfach ethylenisch ungesättigter Monomere, enthalten, und R gleiche oder verschiedene einwertige Alkyl- oder Alkenyl-Reste mit 1 bis 6 C-Atomen, Aryl-Reste oder substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeutet.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Pulverlack-Zusammensetzungen auf der Basis von thermoplastischen oder duroplastischen Bindemitteln, welche als Formulierungsbestandteil vorvernetzte Siliconelastomer-Partikel mit Organopolymerhülle enthalten, wobei die Siliconelastomer-Partikel

- a) 5 bis 95 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, eines Kernpolymeren der allgemeinen Formel  $(R_2SiO_2/2)_x \cdot (RSiO_3/2)_y \cdot (SiO_4/2)_z$  mit  $x = 5$  bis 99.5 Mol%,  $y = 0.5$  bis 95 Mol%,  $z = 0$  bis 30 Mol%, und
- b) 5 bis 95 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, einer Hülle aus Organopolymer ein- oder mehrfach ethylenisch ungesättigter Monomere, enthalten, und R gleiche oder verschiedene einwertige Alkyl- oder Alkenyl-Reste mit 1 bis 6 C-Atomen, Aryl-Reste oder substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeutet.

- 5 -

Die als Formulierungsbestandteil eingesetzten Siliconelastomer-Partikel mit Organopolymerhülle sowie Verfahren zu deren Herstellung sind in der EP-A 492376 (US-A 5223586) beschrieben. Vorvernetzte Siliconelastomer-Partikel bedeutet, daß diese über  $(\text{RSiO}_3/2)$ - und  $(\text{SiO}_4/2)$ -Einheiten vernetzt sind.

Die Siliconelastomer-Partikel mit Organopolymerhülle enthalten vorzugsweise

- a) 20 bis 80 Gew%, bezogen auf das Copolymer-Gesamtgewicht, eines Kernpolymeren  $(\text{R}_2\text{SiO}_2/2)_x \cdot (\text{RSiO}_3/2)_y \cdot (\text{SiO}_4/2)_z$  mit  $x = 50$  bis 99 Mol%,  $y = 1$  bis 50 Mol%;  $z = 0$  bis 20 Mol%; und
- b) 20 bis 80 Gew%, bezogen auf das Copolymer-Gesamtgewicht, einer Hülle aus Organopolymer ein- oder mehrfach ethylenisch ungesättigter Monomere, wobei R die obengenannte Bedeutung hat.

Die feinteiligen Pfropfcopolymerisate haben vorzugsweise einen mittleren Teilchendurchmesser von 10 bis 300 nm, besonders bevorzugt von 30 bis 150 nm. Die Teilchengrößen können im obengenannten Bereich schwanken, vorzugsweise liegt eine monomodale Teilchengrößenverteilung mit einem Polydispersitätsindex von maximal  $\sigma_2 = 0.2$  vor.

Vorzugsweise sind die Reste R Alkylreste wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, Amyl-, Hexylrest; Alkenylreste wie der Vinyl-, Allyl-, Butenyl- und 1-Hexenylrest; Arylreste wie der Phenylrest; oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, wie halogenierte Kohlenwasserstoffreste, Mercaptoalkylreste, Cyanoalkylreste, Aminoalkylreste, Acyloxyalkylreste, Hydroxyalkylreste.

Besonders bevorzugt sind die Reste Methyl, Ethyl, Propyl, Phenyl, Vinyl, Allyl, 1-Hexenyl, 3-Methacryloxypropyl und 3-Mercaptopropyl, wobei weniger als 30 Mol% der Reste im Si-

- 6 -

loxanpolymerisat Vinyl-, 3-Methacryloxypropyl oder 3-Mercapto-  
topropylgruppen sind.

Als Monomere für den organischen Polymeranteil b) werden vorzugsweise Acrylsäureester oder Methacrylsäureester sowie Mono- und Diester der Fumar- und Maleinsäure von aliphatischen Alkoholen und Diolen mit 1 bis 10 C-Atomen, Acrylsäure- und Methacrylsäureamide, Acrylnitril, Styrol, p-Methylstyrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Divinylbenzol, Vinylacetat, Vinylpropionat, Maleinimid, Vinylchlorid, Mono- und Divinylether, Ethylen, Butadien, Isopren und Chloropren eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Styrol sowie Acrylsäureester und Methacrylsäureester von aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen, beispielsweise Methyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat und Glycidyl(meth)acrylat. Als organischer Polymeranteil sind sowohl Homopolymerisate als auch Mischpolymerisate der genannten Monomere geeignet.

Die Herstellung der Polysiloxan-Pfropfgrundlage erfolgt nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren durch Zudosieren des entsprechenden Gemisches monomerer Silane vom Typ  $R_aSi(OR')_{4-a}$ , wobei  $a = 0, 1$  oder  $2$  ist, oder gegebenenfalls niedermolekularer Siloxane der allgemeinen Formel  $(R_2SiO)_n$  mit  $n = 3$  bis  $8$ , zu einer bewegten Emulgator/Wasser-Mischung. Der Rest R hat die bereits genannten Bedeutungen. R' steht für Alkylreste mit 1 bis 6 C-Atomen, Arylreste oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, bevorzugt sind Methyl-, Ethyl- und Propylrest. Das Silan oder das Silan- bzw. Silan/Siloxan-Gemisch wird dosiert zugegeben. Die Emulsionspolymerisation wird bei einer Temperatur von 30 bis 90°C, vorzugsweise 60 bis 85°C, und vorzugsweise bei Normaldruck durchgeführt. Der pH-Wert der Polymerisationsmischung beträgt von 1 bis 4, vorzugsweise von 2 bis 3.

Beispiele geeigneter Silane sind für Silane der allgemeinen

- 7 -

Formel  $R_2Si(OR')_2$  Dimethyldiethoxysilan oder Dimethyldimethoxysilan, für Oligomeren der Formel  $(R_2SiO)_n$  mit  $n = 3$  bis 8 Octamethylcyclotetrasiloxan oder Hexamethylcyclotrisiloxan, für Silane der allgemeinen Formel  $RSi(OR')_3$  Methyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, 3-Chlorpropyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, oder Methacryloxypropyltrimethoxysilan, und für Silane der allgemeinen Formel  $Si(OR')_4$  Tetramethoxysilan oder Tetraethoxysilan.

Im letzten Schritt des Herstellungsverfahrens werden die bereits genannten ethylenisch ungesättigten Monomere auf die Polysiloxanpfropfgrundlage aufgepfropft. Die Pfropfung erfolgt nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren in Gegenwart von wasserlöslichen oder monomerlöslichen Radikalinitiatoren. Die Isolierung der Pfropfcopolymerisate aus der Emulsion kann nach bekannten Verfahren erfolgen. Beispielsweise durch Koagulation der Latices mittels Salzzugabe oder Zugabe von polaren Lösungsmitteln oder durch Sprühtrocknung.

Der Vernetzungsgrad des Siliconkerns bestimmt dabei dessen elastische Eigenschaften und kann durch geeignete Wahl der Ausgangskomponenten, entsprechende Alkoxysilane und/oder Siloxane zum Erhalt von  $(RSiO_3/2)$ - bzw.  $(SiO_4/2)$ -Einheiten, in dem Fachmann bekannter Weise gezielt eingestellt werden. Der Einbau von Silanbausteinen mit olefinisch ungesättigten Doppelbindungen, beispielsweise Vinyl- oder 3-Methacryloxypropylresten, gestattet in der nachfolgenden Pfropfpolymerisation eine chemische Anbindung der Organopolymerhülle an den Siliconkern durch kovalente Bindungen. Durch Wahl geeigneter Monomere für den Aufbau der organischen Polymerhülle b) können die Organopolymerhüllen gezielt maßgeschneidert werden. So kann durch Pfropfung einer Mischpolymerisat-Hülle, beispielsweise aus Methylmethacrylat (hohe Tg) und n-Butylacrylat (niedere Tg) auf einen vernetzten Siliconkern die Erwei-

- 8 -

chungstemperatur der Polymerhülle gezielt eingestellt und damit den Erfordernissen bei der Verarbeitung, vor allem Extrudieren, der Pulverlack-Komponenten exakt angepaßt werden. Durch Pfropfung einer Mischpolymerisat-Hülle, beispielsweise aus Methylmethacrylat und Glycidylmethacrylat, auf einen vernetzten Siliconkern kann durch die mit Glycidylmethacrylat eingeführten Epoxidfunktionen in der Organopolymerhülle zum einen eine Matrixanbindung zwischen Modifier-Partikel und Bindemittelharz der Pulverlack-Zusammensetzung erzielt werden, zum anderen können diese Modifier-Partikel als Vernetzer in Bindemitteln auf Polyesterharz-Basis wirken.

Am meisten bevorzugt werden demgemäß vernetzte Siliconelastomerpartikel mit einem Kern aus  $(R_2SiO_2/2)_x \cdot (RSiO_3/2)_y$  mit  $x = 80 - 99$  Mol% und  $y = 1 - 20$  Mol%, wobei R gleich oder verschieden sein kann und die Bedeutung R = Methyl, 3-Methacryloxypropyl hat, und mit einer Hülle aus Poly(methylmethacrylat) oder Mischpolymerisat-Hüllen aus Methylmethacrylat und Butylacrylat bzw. Glycidylmethacrylat.

Der Anteil des Kernpolymeren, bezogen auf das Copolymergesamtgewicht beträgt besonders bevorzugt 50 - 75 Gew%, der Anteil der Organopolymer-Hülle somit besonders bevorzugt 25 - 50 Gew%. Dies entspricht einem Organopolymer-Pfropfgrad von 33 - 100 %.

Der Additivcharakter der Siliconelastomer-Partikel mit Organopolymerhülle und die einfache Einarbeitung durch Compounding gestatten den Einsatz mit allen gängigen Bindemittelsystemen für Pulverlacke. Beispiele für Bindemittelsysteme für Pulverlacke sind Epoxid-Harze, Epoxid-Novolak-Harze, Polyester-Harze, Epoxid-Polyester-Harze, Polyester-Hybrid-Harze, Polyacrylat-Harze, Polymethacrylat-Harze, Polyurethan-Harze, Polyethylenharze (HD-PE, LD-PE, LLD-PE), Polypropylenharze, Polyvinylchlorid-Harze, Ethylen/Vinylacetat-Misch-

polymerisate, Polyamide und Celluloseester.

Im allgemeinen werden die Siliconelastomer-Partikel mit Organopolymerhülle in einer Menge von 0.5 bis 20 Gew%, vorzugsweise 1.0 bis 10 Gew%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von Siliconelastomer- und Bindemittel-Anteil, zugegeben.

Die Siliconelastomer-Partikel mit Organopolymer-Hülle können nach dem Vormischen mit Bindemittel, Pigmenten und weiteren Additiven wie bspw. Härter durch Extrudieren oder vergleichbare Mischverfahren in einem Temperaturbereich von 5 bis 160°C, vorzugsweise von 60 bis 110°C zu Pulverlacken verarbeitet werden. Dies entspricht den üblichen Verfahrensweisen zur Pulverlackherstellung. Zerkleinern, Mahlen und Sieben können nach dem Stand der Technik durchgeführt werden.

Im allgemeinen wird so vorgegangen, daß die Bindemittelkomponente vorzerkleinert wird und mit den Siliconelastomer-Partikeln, mit Pigmenten, Katalysatoren und Additiven beispielsweise in Fluidmischern intensiv vermischt wird. Das Gemenge gelangt über eine Dosiervorrichtung in einen Extruder, in dem das Material bei Temperaturen, die oberhalb des Erweichungspunktes des Bindemittels und unterhalb der Anspringtemperatur des Vernetzungskatalysators (Härter) liegen, aufgeschmolzen und homogenisiert wird. Das extrudierte, pastöse Material wird nach Austritt aus der Extruderdüse mit Walzen auf 2 bis 3 mm Schichtstärke ausgewalzt, gekühlt, zerkleinert und feingemahlen; abschließend wird das Pulver auf die gewünschte Kornfeinheit abgesiebt.

Die so erhältlichen Pulverlack-Zusammensetzungen lassen sich mit den für Pulverlacke bekannten Auftragsverfahren verarbeiten, beispielsweise durch elektrostatisches Spritzen, elektrostatisches Beschichten, Tribo- und Corona-Verfahren, Wirbelsintern, elektrostatisches Wirbelsintern, Schüttsin-

- 10 -

tern und Zentrifugalgießen. Allen Sinterverfahren ist gemeinsam, daß das Material bei der Schichtbildung unter Wärmeeinfluß aufschmilzt; bei duromeren Kunststoffen schließt sich dann noch ein Aushärtezyklus an. Den elektrostatischen Auftragungsverfahren ist gemeinsam, daß das Pulver in der Regel auf einen geerdeten, kalten Grundwerkstoff aufgetragen wird. Die Pulverpartikel haften aufgrund ihrer elektrostatischen Ladung am Werkstück, das dann in einem Ofen erwärmt wird, wodurch die Partikel schmelzen und - im Falle härtbarer Kunststoffe - ausgehärtet werden.

Die erfindungsgemäße Pulverlack-Zusammensetzung eignet sich für alle Pulverlackanwendungen, beispielsweise Metallackierung im Automobilsektor (Klarlack, Decklack, Innenlack, Füller, Steinschlag- und Unterbodenschutz), von Schienenfahrzeugen und Flugzeugen (Außenlack), Haushaltsgeräten (z. B. Tiefkühltruhen, Kühlschränke, Geschirrspüler), Gebäudeteilen außen (Fensterrahmen, Fassadenverblendungen, Türen, Tore) und innen (Metallmöbel, Lampengehäuse), Fahrrädern, Schneemobilen, Containern, Schildern, Alufelgen.

In den erfindungsgemäßen Pulverlack-Zusammensetzungen wird das geforderte Kriterium der Mikrophasenseparation zur Verbesserung der Schlagzähigkeit in Thermoplasten und Duromeren bei gleichzeitigem Erhalt der bestehenden Polymereigenschaften wie Härte, Formbeständigkeit und mechanische Festigkeit erfüllt. Neben einer Verbesserung der (Tieftemperatur)-Schlagzähigkeit werden mit den Pulverlack-Zusammensetzungen beispielsweise noch verbesserte Glanzhaltung (Witterungsbeständigkeit) und Kratzfestigkeit erzielt, wobei Härte, Formbeständigkeit und mechanische Festigkeit nicht negativ beeinflusst werden. Die Siliconelastomer-Partikel mit Organopolymer-Hülle sind einfach und problemlos als Formulierungsbestandteile nach herkömmlichen Verfahrenstechniken in Pulverlack-Zusammensetzungen einarbeitbar (compoundierbar). Konta-

- 11 -

minationsprobleme und Verlaufstörungen treten nicht auf. Die Überlackierbarkeit der resultierenden Pulverlacke ist gegeben.

Die Prüfergebnisse in den nachfolgenden Beispielen belegen, daß die (Schlag)Zähigkeit der Pulverlacke, auch bei tiefen Temperaturen, durch Zusatz von Siliconelastomer-Partikeln mit Organopolymer-Hülle verbessert wird, ohne daß Härte und Haftung der Pulverlacke nachteilig beeinflußt werden. Darüberhinaus wird noch die Witterungsbeständigkeit verbessert.

Beispiele:

Beispiele 1 - 2, Vergleichsbeispiel 1 (Tabelle 1):

Ein Carboxylgruppenhaltiger Polyesterpulverlack (Basis Uralac, Fa. DSM) wurde mit 10 Gew% (Beispiel 1), 3 Gew% (Beispiel 2) und 0 Gew% (Vergl.bsp. 1) an Siliconpartikeln mit einem Kern aus  $(R_2SiO_2/2)_x \cdot (R'SiO_3/2)_y$  ( $x = 95$  Mol%,  $y = 5$  Mol%;  $R =$  Methyl,  $R' =$  Methyl, 3-Methacryloxypropyl) und einer Polymethylmethacrylat-Hülle (PMMA-Pfropfgrad 50 Gew%, Primärpartikelgröße 100 nm) vermischt, extrudiert (Extruder: MP 2000PC, Fa. APV-Baker) gemahlen, gesiebt und anschließend mit einer Pulverhandpistole (ESB Integral 2020, Fa. Wagner) auf Aluminium- bzw. Metallbleche aufgespritzt. Der Einbrennvorgang wurde 10 Minuten bei 200°C durchgeführt. Die Prüfergebnisse der Pulverlacke sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Neben den in der Tabelle aufgeführten Prüfnormen wurden folgende Prüfmethode angewendet:

Die Pendelhärte nach König wurde gemäß DIN 53137 geprüft. Der Reverse Impact wurde durch Kugelschlagprüfung mit dem

- 12 -

Erichsen-Kugelschlag-Prüfgerät Typ 304 ermittelt.  
Der Gitterschnitt wurde mit dem Verfahren gemäß DIN 53151 ermittelt.

Sie zeigen, daß die Zähigkeit (reverse impact) und Haftung (Gitterschnitt, Schwitzwasser-Klima) durch Zusatz des Siliconelastomer-Pulvers mit PMMA-Hülle verbessert werden; die Härte wird nicht nachteilig beeinflusst. Die Messungen des Glanzabfalls nach 2000 Stunden QUV-B-Bewitterung (Dreibeereichsglanzmeßgerät Dr. Lange) ergaben für den Pulverlack aus Vergleichsbeispiel 1 im Vergleich mit dem Pulverlack aus Beispiel 1 einen um 200 % höheren Glanzabfall. Die Beständigkeit des Pulvers gegen QUV-B-Bewitterung wird durch Zusatz der Siliconelastomer-Partikel mit Organopolymer-Hülle ebenfalls verbessert.

#### Beispiel 3:

Ein Acrylatpulverlack (Basis Alftalat, Fa. Hoechst) wurde mit 2 Gew%, 5 Gew% und 10 Gew% an Siliconpartikeln gemäß Beispiel 1 - 2 vermischt, extrudiert (Extruder: MP 2000PC, Fa. APV-Baker) gemahlen, gesiebt und anschließend mit einer Pulverhandpistole (ESB Integral 2020, Fa. Wagner) auf Aluminium- bzw. Metallbleche aufgespritzt. Der Einbrennvorgang wurde 20 Minuten bei 160°C durchgeführt. Die Meßergebnisse (bei -20°C) ergaben, daß mit zunehmender Menge an Siliconelastomer-Partikel mit PMMA-Hülle von 2 Gew% auf 10 Gew% der reverse impact-Wert um 50 % anstieg.

#### Beispiel 4:

Ein Epoxidharz-Pulverlack (Basis Araldite, Fa. Ciba Geigy) wurde mit 5 Gew% und 10 Gew% an Siliconpartikeln gemäß Beispiel 1 - 2 vermischt, extrudiert (Extruder: ZSK 25, Fa. Werner & Pfleiderer) und anschließend mit einer Pulverhand-

pistole (Mars II PL-6, Fa. Böllhofer) auf Metallbleche aufgespritzt. Der Einbrennvorgang wurde 10 Minuten bei 180°C durchgeführt. Die Meßergebnisse ergaben, daß bei einem Zusatz an Siliconelastomer-Partikel mit PMMA-Hülle von 5 Gew% und 10 Gew% der reverse impact-Wert um 10 % bzw. 40 % zunahm. Gleichzeitig wurde die Steinschlagfestigkeit verbessert.

Tabelle 1:			
	Vergleichsbeispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 1
Anteil an Siliconelastomerpulver mit PMMA-Hülle	0 Gew.-%	3 Gew.-%	10 Gew.-%
durchschnittliche Lackschichtdicke	82 µm +- 6 µm	83 µm +- 4 µm	80 µm +- 11 µm
Pendelhärte nach König	148	146	135
Bleistifhärte	5H	5H	5H
MEK-Doppelriebe	>200	>200	>200
Reverse Impact in x lbs	70	80	89
T-Bend	0	0	0
Salzsprühnebelprüfung nach SS DIN 50 021 Prüfdauer 263 Std.			
Gitterschnitt ohne Klebeband	Gt 1	Gt 1	Gt 1
Gitterschnitt mit Klebeband	Gt 1	Gt 1	Gt 1
Rostgrad nach DIN 53 210	R <sub>i</sub> 3	R <sub>i</sub> 3	R <sub>i</sub> 3
Blasengrad nach DIN 53 209	nein	nein	nein
Rost ( Kreuzschnitt )	3	3	2
Schwitzwasser-Klima nach SK DIN 50 017 Prüfdauer 640 Std.			
Gitterschnitt ohne Klebeband	Gt 4	Gt 2	Gt 0
Gitterschnitt mit Klebeband	Gt 5	Gt 3	Gt 0

## Patentansprüche

1. Verwendung von vorvernetzten Siliconelastomer-Partikel mit Organopolymerhülle als Formulierungsbestandteil in Pulverlack-Zusammensetzungen auf der Basis von thermoplastischen oder duroplastischen Bindemitteln, wobei die Siliconelastomer-Partikel
  - a) 5 bis 95 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, eines Kernpolymeren der allgemeinen Formel  $(R_2SiO_2/2)_x \cdot (RSiO_3/2)_y \cdot (SiO_4/2)_z$  mit  $x = 5$  bis 99.5 Mol%,  $y = 0.5$  bis 95 Mol%,  $z = 0$  bis 30 Mol%, und
  - b) 5 bis 95 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, einer Hülle aus Organopolymer ein- oder mehrfach ethylenisch ungesättigter Monomere, enthalten, und R gleiche oder verschiedene einwertige Alkyl-oder Alkenyl-Reste mit 1 bis 6 C-Atomen, Aryl-Reste oder substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeutet.
  
2. Pulverlack-Zusammensetzungen auf der Basis von thermoplastischen oder duroplastischen Bindemitteln, welche als Formulierungsbestandteil vorvernetzte Siliconelastomer-Partikel mit Organopolymerhülle enthalten, wobei die Siliconelastomer-Partikel
  - a) 5 bis 95 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, eines Kernpolymeren der allgemeinen Formel  $(R_2SiO_2/2)_x \cdot (RSiO_3/2)_y \cdot (SiO_4/2)_z$  mit  $x = 5$  bis 99.5 Mol%,  $y = 0.5$  bis 95 Mol%,  $z = 0$  bis 30 Mol%, und
  - b) 5 bis 95 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, einer Hülle aus Organopolymer ein- oder mehrfach ethylenisch ungesättigter Monomere, enthalten, und R gleiche oder verschiedene einwertige Alkyl-oder Alkenyl-Reste mit 1 bis 6 C-Atomen, Aryl-Reste oder substituierte Kohlenwasserstoffreste bedeutet.

3. Anspruch 1 oder 2, worin die vorvernetzten Siliconelastomer-Partikel mit Organopolymerhülle
  - a) 20 bis 80 Gew%, bezogen auf das Copolymer-Gesamtgewicht, eines Kernpolymeren
$$(R_2SiO_2/2)_x \cdot (RSiO_3/2)_y \cdot (SiO_4/2)_z$$
mit  $x = 50$  bis 99 Mol%,  $y = 1$  bis 50 Mol%;  $z = 0$  bis 20 Mol%; und
  - b) 20 bis 80 Gew%, bezogen auf das Copolymer-Gesamtgewicht, einer Hülle aus Organopolymer ein- oder mehrfach ethylenisch ungesättigter Monomere, enthalten, wobei R die obengenannte Bedeutung hat.
4. Anspruch 1 oder 2, worin die vorvernetzten Siliconelastomer-Partikel einen Kern aus  $(R_2SiO_2/2)_x \cdot (RSiO_3/2)_y$  mit  $x = 80 - 99$  Mol% und  $y = 1 - 20$  Mol%, wobei R gleich oder verschieden sein kann und die Bedeutung R = Methyl, 3-Methacryloxypropyl hat, und eine Hülle aus Poly(methylmethacrylat) oder Mischpolymerisat-Hüllen aus Methylmethacrylat und Butylacrylat bzw. Glycidylmethacrylat, enthalten.
5. Anspruch 1 bis 4, worin die vorvernetzten Siliconelastomer-Partikel mit Organopolymerhülle einen mittleren Teilchendurchmesser von 10 bis 300 nm aufweisen.
6. Anspruch 1 bis 5, worin die vorvernetzten Siliconelastomer-Partikel mit Organopolymerhülle eine monomodale Teilchengrößenverteilung mit einem Polydispersitätsindex von maximal  $\sigma_2 = 0.2$  aufweisen.
7. Anspruch 1 bis 6, worin die vorvernetzten Siliconelastomer-Partikel mit Organopolymerhülle in einer Menge von 0.5 bis 20 Gew%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von Siliconelastomer- und Bindemittel-Anteil, in der Pulverlack-Zusammensetzung enthalten sind.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat | Application No  
PCT/EP 96/04208

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C09D151/08 C08F283/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C09D C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 275 051 (GLIDDEN CO) 20 July 1988 cited in the application see the whole document ---	1
X	EP,A,0 217 257 (BAYER AG) 8 April 1987 see the whole document -----	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">30 January 1997</div>	Date of mailing of the international search report  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">10.02.97</div>	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Meulemans, R</div>	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat	Application No
PCT/EP 96/04208	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0275051	20-07-88	US-A- 5077354 AU-B- 601542 AU-A- 1023488 JP-A- 63182320	31-12-91 13-09-90 21-07-88 27-07-88
-----			
EP-A-0217257	08-04-87	DE-A- 3535136 CA-A- 1281947 JP-A- 62081412 US-A- 4748215	09-04-87 26-03-91 14-04-87 31-05-88
-----			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/04208

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 6 C09D151/08 C08F283/12

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 6 C09D C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 275 051 (GLIDDEN CO) 20.Juli 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1
X	EP,A,0 217 257 (BAYER AG) 8.April 1987 siehe das ganze Dokument -----	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nabeliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Januar 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10.02.97

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Meulemans, R

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung..., die zur selben Patentfamilie gehören

Internat es Aktenzeichen  
PCT/EP 96/04208

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0275051	20-07-88	US-A- 5077354	31-12-91
		AU-B- 601542	13-09-90
		AU-A- 1023488	21-07-88
		JP-A- 63182320	27-07-88
-----			
EP-A-0217257	08-04-87	DE-A- 3535136	09-04-87
		CA-A- 1281947	26-03-91
		JP-A- 62081412	14-04-87
		US-A- 4748215	31-05-88
-----			