



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 410 095 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: A 1726/98
(22) Anmeldetag: 15.10.1998
(42) Beginn der Patentdauer: 15.06.2002
(45) Ausgabetag: 27.01.2003

(51) Int. Cl.⁷: **C09D 5/03**

(73) Patentinhaber:
TIGERWERK LACK- U. FARBENFABRIK GMBH &
CO. KG.
A-4600 WELS, OBERÖSTERREICH (AT).
(72) Erfinder:
REICH GERHARD DIPL.ING.
WELS, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) PULVERLACKFORMULIERUNG, POLYESTERHARZ HIEFÜR UND DESSEN VERWENDUNG UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PULVERLACKFORMULIERUNGEN SOWIE VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON ÜBERZÜGEN

AT 410 095 B

(57) Die Erfindung betrifft eine Pulverlackformulierung auf der Basis eines carboxylfunktionellen Polyesterharzes und β -Hydroxylamides sowie gegebenenfalls Additiven, wobei die Pulverlackformulierung als Bindemittelharz mindestens ein carboxylfunktionelles Polyesterharz aus maximal 61,5 Mol-% Isophthalsäure, mindestens 38,5 Mol-% mindestens einer weiteren Dicarbonsäure und Diolen, unter welchen Pentandiol 1,5 und/oder mindestens ein mit einem oder mehreren seitlichen Alkylsubstituenten ausgestatteten Pentandiol 1,5 ist/sind, sowie gegebenenfalls Monomeren der Funktionalität 3 oder höher, enthält.

Die Erfindung betrifft weiterhin Polyesterharze der genannten Zusammensetzung, die Verwendung dieser Harze und Verfahren zur Herstellung solcher Pulverlackformulierungen sowie die Verwendung solcher Pulverlackformulierungen zur Herstellung von Überzügen.

Die Erfindung betrifft eine Pulverlackformulierung, bestehend aus mindestens einem a) carboxylfunktionellen Polyesterharz, mindestens einem b) β -Hydroxyalkylamid als Vernetzer und c) üblichen Additiven sowie ggf. Pigmenten und Füllstoffen, wobei das a) Polyesterharz eine Säurezahl von 15 bis 70 mg KOH/g Polyesterharz, eine Hydroxylzahl von 10 oder weniger mg KOH/g Polyesterharz und eine Glasübergangstemperatur von mindestens 45°C aufweist, und sich im wesentlichen aus Dicarbonsäuren, Diolen sowie ggf. geringen Mengen an Monomeren der Funktionalität 3 oder höher sowie ggf. monofunktionellen Monomeren zusammensetzt. Weiters betrifft die Erfindung auch ein carboxylfunktionelles Polyesterharz sowie dessen Verwendung zur Herstellung von Pulverlackformulierungen. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung hitzehärtbarer Pulverlackformulierungen sowie die Verwendung von solchen Pulverlackformulierungen zur Herstellung von Überzügen bzw. Schutzschichten.

Seit den siebziger Jahren gelten Pulverlacke auf der Basis von carboxylfunktionellen Polyesterharzen und der polyfunktionellen Epoxyverbindung Triglycidylisocyanurat (=TGIC) als Industriestandard zur Herstellung wetterfester Beschichtungen im Fassadenbau, bei Automobil-Zubehörteilen sowie allgemeinen industriellen Anwendungen. So beschreibt beispielsweise DE 26 18 729 (Priorität 29.04.1975) Polyesterharze mit Säurezahlen von 50 bis 100 mg KOH/g Polyester für derartige Formulierungen.

Beginnend vor wenigen Jahren wurde das toxikologische Risiko von Pulverlacken, welche TGIC enthalten, zunehmend diskutiert. Inzwischen müssen nun TGIC und TGIC enthaltende Pulverlacke in vielen Ländern Europas und anderen Staaten wegen des mutagenen Potentials dieses Härter mit dem Totenkopf-Symbol und einem entsprechenden Risiko-Hinweis gekennzeichnet werden. Diese Kennzeichnung hat auf dem europäischen Pulverlack-Markt bereits dort zur Substitution von TGIC-haltigen Pulverlacken geführt, wo alternative Härterverbindungen brauchbare Ergebnisse zur Folge haben.

Als Alternativen zu TGIC als Härter für carboxylfunktionelle Polyesterharze bieten sich derzeit unter anderen β -Hydroxyalkylamide wie Primid* XL-552 (= Bis[N,N'-di-(β -hydroxyethyl)]-adipamid) oder Primid* QM-1260 (= Bis[N,N'-di-(β -hydroxypropyl)]adipamid), beide EMS Chemie, an. Ein besonderes Merkmal dieser Härter liegt in ihrer nach heutigem Wissensstand völligen toxikologischen Unbedenklichkeit.

Polyesterharze zur Herstellung wetterstabiler Pulverbeschichtungen, welche mit β -Hydroxyalkylamiden gehärtet werden, weisen i. a. eine Säurezahl im Bereich von 15 bis 70 mg KOH/g Polyester und eine Hydroxylzahl kleiner/gleich 10 mg KOH/g Polyester auf und bestehen im wesentlichen aus Einheiten aromatischer Dicarbonsäuren, wie Terephthal- und Isophthalsäure, neben welchen ggf. geringere Mengen an aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren, wie etwa Adipin- und/oder Cyclohexandicarbonsäure, Anwendung finden, und aliphatischen Diolen, und zwar bevorzugt verzweigten, wie Neopentylglykol, neben geringeren Anteilen von linearen und/oder cycloaliphatischen Diolen. Auch die Mitverwendung von Hydroxycarbonsäuren oder deren funktionellen Derivaten, wie etwa deren innere Ester (=Lactone), ist möglich. Bekannt ist auch die Modifizierung solcher Harze durch den Einsatz di- und trimerer Fettsäuren. Daneben können geringere Anteile von tri- oder höherfunktionellen sowie ggf. monofunktionellen Verbindungen Anwendung finden.

Es ist nun zu beobachten, daß ein bei Pulverlacken in der Regel mehr oder weniger stark ausgeprägtes Phänomen, nämlich jenes der physikalischen Alterung, ganz besonders bei solchen, die aus carboxylfunktionellen Polyesterharzen und β -Hydroxyalkylamiden wie beispielsweise Primid* XL-552 formuliert werden, im allgemeinen stark in Erscheinung tritt. Die physikalische Alterung äußert sich unter anderem in einer deutlichen Abnahme der Flexibilität eingebrannter Beschichtungen im Verlaufe von Tagen und Wochen, und zwar - je nach dem verwendeten System - selbst dann, wenn die Lagerung der beschichteten und eingebrannten Teile unter Normklimabedingungen (23°C, 50% rel. Luftfeuchte) erfolgte, wie DE 44 01 438 A1 ausführlich und anschaulich darstellt.

Obige Anmeldung offenbart, daß Pulverbeschichtungen, deren Bindemittel sich aus a) dort näher definierten linearen carboxylfunktionellen Polyesterharzen und b) β -Hydroxyalkylamiden und/oder polyfunktionellen Epoxyverbindungen zusammensetzen, dann keinen feststellbaren Abbau an Flexibilität infolge physikalischer Alterung aufweisen, wenn der Anteil von Isophthalsäure in jenen Polyesterharzen, bezogen auf die Gesamtmenge der verwendeten Dicarbonsäuren, 10 Mol-% nicht übersteigt. Mittels derartiger Formulierungen können also die hohen mechanischen

Anforderungen, wie sie in der Precoating Metal- und Coil-Coating-Technologie infolge späterer Verformungen beschichteter Teile an Pulverbeschichtungen gestellt werden, erfüllt werden.

Es hat sich allerdings gezeigt, daß die Beschichtungen, welche gemäß den Beispielen der DE 44 01 438 A1 erzeugt werden, hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegen Schnellbewitterung im Q-Panel Accelerated Weathering Tester gemäß ASTM G 53-77 nicht jenes Niveau erreichen, welches bei Pulverlacken für die Anwendung an der Fassade heute allgemein vorauszusetzen ist.

Die DE 43 35 845 legt offen, daß Pulverbeschichtungsmassen aus Polyesterharzen mit einer Säurezahl von 15 bis 75 mg KOH/g Polyester, wobei Isophthalsäure mindestens 80 Mol% der Gesamtmenge aller verwendeten Dicarbonsäuren ausmacht, und mindestens einem β -Hydroxyalkylamid als Härter eine außerordentlich hohe Beständigkeit im Schnellbewitterungstest mit UVB-Belichtung aufweisen.

Es ist aber anderseits bekannt, daß bei diesen Pulverbeschichtungsmassen gerade die Flexibilität eine Schwachstelle darstellt und es bei zahlreichen Farbtönen schlichtweg unmöglich ist, beschichtete Objekte - sogar unmittelbar nach dem Einbrennen - entsprechend zu verformen, ohne diese Lackschichten - zumindest an ihrer Oberfläche - zu beschädigen. Die in DE 44 01 438 A1 auf Seite 3, Zeilen 41 bis 53 als Vergleichsbeispiel offengelegte Formulierung erbringt, zu einer Prüfformulierung verarbeitet, zwar die im europäischen Fassadenbau geforderte Beständigkeit gegen Schnellbewitterung, nicht jedoch, wie in der zitierten Offenlegungsschrift auf den Seiten 5 und 6 dargelegt wird, die erforderliche Beständigkeit gegen physikalische Alterung mit ihren für die Verformbarkeit der Beschichtung abträglichen Folgen.

Somit verfügen die Hersteller von Fassadenelementen, welche nach der rationellen Precoating Metal- oder der Coil-Coating-Technologie arbeiten, über keine Pulverbeschichtungsmassen aus carboxylfunktionellen Polyesterharzen und β -Hydroxyalkylamiden, welche den nachträglich zu verformenden Fassadenteilen jene Wetterfestigkeit verleihen, die für den Fassadenbau heute als Standard gilt. Dies ist im Hinblick auf das hohe Maß an Umweltfreundlichkeit, welches TGIC-freie Pulverlacke vor anderen Beschichtungen auszeichnet, ein unbefriedigender Umstand, denn die alternativ verfügbaren lösemittelhaltigen Beschichtungen erfordern aus ökologischen Gründen die Entfernung der Emissionen durch aufwendige Nachverbrennung und/oder Filteranlagen aus der Abluft von Betrieben, welche solche Beschichtungssysteme verarbeiten, was Kosten verursacht und die Umwelt belastet.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe ist daher die Überwindung der Nachteile des vorgenannten Standes der Technik.

Die Pulverlackformulierung der eingangs genannten Art ist zur Lösung dieser Aufgabe, dadurch gekennzeichnet,

daß das in ihr enthaltene Polyesterharz gegebenenfalls maximal 61,5 Mol-% Isophthalsäure, mindestens 38,5 Mol-% mindestens einer anderen Dicarbonsäure aus der Gruppe der aromatischen Dicarbonsäuren mit 8 bis 16 C-Atomen und/oder der aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 22 C-Atomen und/oder der cycloaliphatischen Dicarbonsäuren mit 8 bis 16 C-Atomen und/oder der dimerisierten Fettsäuren bezogen auf die Gesamtmenge an Dicarbonsäuren nach Maßgabe der Mindestglasübergangstemperatur von 45°C, mindestens 50 Mol-% mindestens eines verzweigten aliphatischen Diols mit 4 bis 12 C-Atomen, welches auch eine Estergruppe enthalten kann, maximal 50 Mol-% mindestens eines linearen aliphatischen Diols mit 2 bis 22 C-Atomen und/oder mindestens eines cycloaliphatischen Diols mit 6 bis 16 C-Atomen, bezogen auf die Gesamtmenge an Diolen, nach Maßgabe der Mindestglasübergangstemperatur von 45°C enthält, wobei unter den genannten Diolen Pentandiol 1,5 und/oder mindestens ein mit einem oder mehreren seitlichem Alkylsubstituenten ausgestattetes Pentandiol 1,5 wie z.B. 3-Methylpentandiol 1,5, vorzugsweise im molaren Gesamtausmaß von 0,5 bis 30%, bezogen auf die Menge aller Diole ist/sind.

Das Überraschende der vorliegenden Erfindung liegt im gänzlich unerwarteten Effekt, wonach infolge der Mitverwendung jener α , ω -Dirole, welche 5 Kohlenstoffatome in Folge aufweisen, diese Pulverbeschichtungen mit mehr als 10 Mol-% Isophthalsäure, bezogen auf die Gesamtmenge der bei der Formulierung des Polyesters verwendeten Dicarbonsäuren, nicht nur über eine ganz erheblich verbesserte Beständigkeit gegen Schnellbewitterung im Q-Panel Accelerated Weathering Tester gemäß ASTM G 53-77 aufweisen, sondern darüber hinaus noch jene Resistenz gegen

physikalische Alterung zeigen, welche gemäß dem durch DE 44 01 438 A1 geoffenbarten Stand der Technik Beschichtungsmassen eigen ist, deren Polyesterkomponente einen Isophthalsäureanteil von höchstens 10 Mol-%, bezogen auf die Gesamtheit der verwendeten Dicarbonsäuren, aufweist. Vorgegangene Versuche,

- 5 Pulverbeschichtungen aus β -Hydroxyalkylamiden wie beispielsweise Primid* XL-552 und carboxylfunktionellen Polyesterharzen, die einen Isophthalsäureanteil von über 10 Mol-%, bezogen auf die Gesamtheit der verwendeten Dicarbonsäuren aufweisen, durch Mitverwendung von Harzrohstoffen, deren flexibilisierende Wirkung auf Pulverbeschichtungen vielfach dokumentiert wird [siehe z.B. die Ausführungsbeispiele in DE 43 35 845 C2 (welche 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Adipinsäure oder Hexandiol 1,6 für sich oder in Kombination offenbaren) oder in DE 44 01 438 A1 (hier werden Adipinsäure und/oder 1,4-Cyclohexan-dicarbonsäure geoffenbart)] gegen physikalische Alterung entsprechend zu stabilisieren, waren fehlgeschlagen, wie die Vergleichsbeispiele C und D demonstrieren.

- 15 Zwar offenbart DE 44 01 438 A1 die Verwendung von mindestens 50 Mol-Teilen - bezogen auf die Gesamtheit der verwendeten Diole - mindestens eines verzweigten aliphatischen Diols mit 4 bis 12 C-Atomen vor, worunter theoretisch beispielsweise auch 3-Methylpentandiol 1,5 verstanden werden kann, und führt die mögliche Mitverwendung mindestens eines linearen aliphatischen Diols mit 2 bis 22 C-Atomen an, worunter natürlich auch 1,5-Pentandiol fällt. Es gibt aber hierin keinerlei Hinweis auf die besondere Eignung eben dieser Rohstoffe, verbesserte Beständigkeit gegen
- 20 Schnellverwitterung neben einer Resistenz gegen physikalische Alterung zu erreichen.

- Sehr gute Ergebnisse resultierten aus der Mitverwendung von 5,8 Mol% Pentandiol 1,5, bezogen auf die Gesamtmenge aller verwendeten Diole, in einem Polyester, der unter anderem 13,6 Mol% Isophthalsäure, bezogen auf die Gesamtheit der verwendeten Dicarbonsäuren, enthielt und mit Primid* XL-552 zu einem Pulverlack formuliert worden war. Neben entsprechender Resistenz gegen Flexibilitätsabbau infolge physikalischer Alterung erbrachten Pulverbeschichtungsmassen dieser Zusammensetzung nach ihrem Einbrennen sehr gute Beständigkeit gegen Schnellbe-
- 25 witterung unter UVB-Belichtung. Besondere Hervorhebung verdient auch der exzellente Verlauf und Glanz jener Beschichtungen.

- Ebenfalls hervorragende Ergebnisse werden erhalten, wenn anstelle von Pentandiol 1,5
- 30 3-Methylpentandiol 1,5 verwendet wird. Besonders überraschend dabei ist, daß bei der Verwendung von 1,6-Hexandiol (siehe Vergleichsbeispiel) anstelle von 3-Methylpentandiol 1,5 - trotz gleichen Molekulargewichts beider Rohstoffe - die Formulierung mit 1,6-Hexandiol hinsichtlich ihrer Flexibilität nach Lagerung Nachteile aufweist, obwohl von einer unverzweigten Kette aus 6 Kohlenstoffatomen eigentlich ein höherer Beitrag zur Flexibilisierung der Beschichtung erwartet werden könnte als von einer Kette aus 5 Kohlenstoffatomen mit seitlicher Methylgruppe. Betrachtungen dieser Art stellt auch die Broschüre IP-70 der Amoco Chemical Corporation (How Ingredients Influence Unsaturated Polyester Properties) an. Hier steht auf Seite 20 im ersten Abschnitt, zweiter Absatz: „The effect of glycols are analogous to those of acids: bulkier, more branched or cyclic glycols offer ... less rotational freedom; longer chains offer more flexibility; ...“.
- 35

- 40 Die Pulverlackformulierung ist weiters erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß das Polyesterharz bei einem Isophthalsäuregehalt von mindestens 10 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Dicarbonsäuren des Polyesters, α , ω -Diole mit 5 C-Atomen in Folge zwischen den Hydroxylgruppen aufweist.

- Selbstverständlich ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, die durch die erfindungsgemäße Mitverwendung von (substituierten) Pentandiol(en) 1,5 gegen physikalische Alterung stabilisierten mechanischen Eigenschaften der Pulverlackfilme hinsichtlich ihrer Flexibilität und/oder Wetterbeständigkeit weiter zu verbessern.
- 45

- Die DE 43 35 845 C2 sieht bei pulverförmigen Beschichtungsmassen auf der Basis von carboxylfunktionellen Polyesterharzen - mit mindestens 80 Mol-% Isophthalsäure als Säurekomponente und β -Hydroxyalkylamiden -, welche höchste Wetterbeständigkeit bei gleichzeitig bestmöglicher Flexibilität als Zielsetzung haben, die zwingende Mitverwendung von Harzrohstoffen der Funktionalität > 2 im molaren Gesamtausmaß von 2 - 8 % vor. Daneben liefert diese Patentschrift Seite 2, Zeile 55 - 57, den Hinweis, daß die Verwendung von Isophthalsäure im Vergleich zu Terephthalsäure (im allgemeinen) ungenügende Schlagfestigkeit zur Folge hat. In GB 2 189 489 A1 wird für carboxylierte Polyesterharze ein hoher Anteil von Terephthalsäure als aromatische Dicarbonsäure
- 50
- 55

als erforderlich zur Erreichung hochwertiger mechanischer Eigenschaften bezeichnet.

Nach einem weiteren Merkmal der erfindungsgemäßen Pulverlackformulierung ist vorgesehen, daß das Polyesterharz bis 30 Mol-% Isophthalsäure enthält. Vorzugsweise werden 5 bis 30 Mol-% Isophthalsäure verwendet.

5 Sehr guten Verlauf nebst hoher Resistenz gegen physikalische Alterung und sehr gute Wetterbeständigkeit zeigt bei Versuchen eine Formulierung, die neben 13,6 Mol-% Isophthalsäure, bezogen auf die Gesamtheit der verwendeten Dicarbonsäuren, 4,5 Mol% Pentandiol 1,5 und 3 Mol-% 3-Methylpentandiol 1,5, bezogen auf die Gesamtheit der verwendeten Diöle, noch 0,4 Mol-% Trimethylolpropan, bezogen auf die Gesamtheit aller verwendeten Rohstoffe, enthält.

10 Erfindungsgemäß unter Verwendung von Pentandiol 1,5 und/oder 3-Methylpentandiol 1,5 hergestellte Formulierungen mit einem molaren Terephthalsäure - Anteil um 85 % und einen Isophthalsäure-Anteil < 10%, bezogen auf die Gesamtmenge aller verwendeten Dicarbonsäuren, sind - verglichen mit den beiden aus DE 44 01 438 A1 genannten Beispielen - auch im gekühlten Zustand noch sehr gut im Reverse Impact-Test verformbar, während sie im Q-Panel Accelerated
15 Weathering Tester gemäß ASTM G 53-77 den genannten nicht nachstehen. Die so formulierten Harze [DE 44 01 438 A1], unterscheiden sich jedoch durch ihre Leitungsfähigkeit von den in offenbarten Beschichtungsmassen wesentlich.

Derartige grundsätzlichen Weiterverbesserungen der Lackeigenschaften beispielsweise zugunsten der mechanischen Werte und unter gewissen Einbußen beim Verlauf oder der Wetterfestigkeit können in der Praxis aus verschiedenen Gründen durchaus wünschenswert und vorteilhaft sein. Dazu sei darauf verwiesen, daß im Zuge der industriellen Herstellung der Pulverlackrohstoffe (Toleranzen in der Säurezahl und Hydroxylzahl der Polyesterharze, im Hydroxyläquivalentgewicht der β -Hydroxyalkyl-amide, sowie in ihrer Körnung) wie auch ihrer industriellen Verarbeitung zu Pulverlack (Dispergierqualität), dessen Applikation (Schichtdicke) sowie letztlich der Verformung der mit ihm beschichteten Teile (möglicherweise unzureichende Temperierung der zu verformenden Teile) mit teilweisen Abweichungen von den Idealparametern zu rechnen ist. Als Beispiel sei
25 nur EP 0 548 896 A1 genannt, wo ausgeführt wird, wie hilfreich optimale Korngröße und -form des Bindemittels für Pulverlacke sind, um den Dispergiervorgang des Pulverlack-Rohansatzes im Extruder, welcher einen erheblichen Einfluß auf die Qualität des fertigen Pulverlackes hat, bestmöglich ablaufen zu lassen. (Lackschichten, welche „pinholes“ infolge von Dispergiermängeln - aufgrund nicht idealer Körnung oder aus anderen Gründen - aufweisen, zeigen neben dem verschlechterten Oberflächenaspekt auch verringerte Gebrauchstauglichkeit, z.B. geringere Elastizität und verringerte Wetterfestigkeit.)

Die erfindungsgemäße Pulverlackformulierung enthält an sich bekannte übliche Additive sowie
35 ggf. Pigmente und Füllstoffe, wobei es sich erfindungsgemäß bei den Additiven um solche aus den Gruppen anorganische und organische Pigmente, Füllstoffe, Verlaufsmittel, Entgasungshilfsmittel, Oxidationsstabilisatoren, Lichtschutzmittel in Form von UV-Absorbern und/oder HALS-Verbindungen, Beschleuniger und Tribo-Additive handelt.

Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung ist in den Pulverlackformulierungen gemäß der
40 Erfindung der Vernetzer ein β -Hydroxyalkylamid mit mindestens zwei β -Hydroxylamidgruppen, vorzugsweise Bis[N,N'-di-(β -hydroxyethyl)]adipamid oder Bis[N,N'-di-(β -hydroxypropyl)]adipamid, welche unter den Bezeichnungen Primid* XL-552 und Primid* QM-1260 kommerziell erhältlich sind. Zur Erreichung guter lacktechnischer Eigenschaften werden für jede Carboxylgruppe des carboxylierten Polyesters 0,5 bis 1,5, vorzugsweise 0,75 bis 1,25 β -Hydroxyalkylamidgruppen ver-
45 wendet. In den anschließend vorgestellten Beispielen wurden stöchiometrisch äquivalente Mengen der Bindemittel-Partner verwendet.

Die Erfindung bezieht sich ferner auf ein carboxylfunktionelles Polyesterharz, das eine Säurezahl von 15 bis 70 mg KOH/g Polyesterharz, eine Hydroxylzahl von 10 oder weniger mg KOH/g Polyesterharz und eine Glasübergangstemperatur von mindestens 45°C aufweist und sich im
50 wesentlichen aus Dicarbonsäuren, Diolen sowie ggf. geringen Mengen an Monomeren der Funktionalität 3 oder höher sowie ggf. monofunktionellen Monomeren zusammensetzt. Das Polyesterharz ist erfindungsgemäß

dadurch gekennzeichnet, daß es gegebenenfalls maximal 61,5 Mol-% Isophthalsäure, mindestens 38,5 Mol-% mindestens einer anderen Dicarbonsäure aus der Gruppe der aromatischen Dicarbonsäuren mit 8 bis 16 C-Atomen und/oder der aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis
55

22 C-Atomen und/oder der cycloaliphatischen Dicarbonsäuren mit 8 bis 16 C-Atomen und/oder der dimerisierten Fettsäuren bezogen auf die Gesamtmenge an Dicarbonsäuren nach Maßgabe der Mindestglasübergangstemperatur von 45°C,

- 5 mindestens 50 Mol-% mindestens eines verzweigten aliphatischen Diols mit 4 bis 12 C-Atomen, welches auch eine Estergruppe enthalten kann, maximal 50 Mol-% mindestens eines linearen aliphatischen Diols mit 2 bis 22 C-Atomen und/oder mindestens eines cycloaliphatischen Diols mit 6 bis 16 C-Atomen, bezogen auf die Gesamtmenge an Diolen, nach Maßgabe der Mindestglasübergangstemperatur von 45°C enthält,
- 10 wobei unter den genannten Diolen Pentandiol 1,5 und/oder mindestens ein mit einem oder mehreren seitlichem Alkylsubstituenten ausgestattetes Pentandiol 1,5 wie z.B. 3-Methylpentandiol 1,5, vorzugsweise im molaren Gesamtausmaß von 0,5 bis 30%, bezogen auf die Menge aller Diole ist/sind.

- Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung weist das Polyesterharz bei einem Isophthalsäuregehalt von mindestens 10 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Dicarbonsäuren des Polyesters, α , ω -Dirole mit 5 C-Atomen in Folge zwischen den Hydroxylgruppen auf. Erfindungsgemäß enthält das Polyesterharz bis 30 Mol-% Isophthalsäure.
- 15

- Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung hitzehärtbarer Pulverlackformulierungen auf Basis von carboxylfunktionellen Polyesterharzen, das erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittelharz mindestens ein Vertreter aus der Gruppe der β -Hydroxyalkylamide und gegebenenfalls weitere Additive nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche gemischt, bei 80 bis 130°C extrudiert, ausgetragen, granuliert, gemahlen und auf eine Korngröße < 100 μ m abgesiebt werden.
- 20

- Die Herstellung der erfindungsgemäßen carboxylfunktionellen Polyesterharze erfolgt in bekannter Weise, nach welcher in einer ersten Reaktionsstufe unter Diolüberschuß unter Erhitzen der betreffenden Rohstoffe in Anwesenheit üblicher Veresterungskatalysatoren auf Temperaturen bis etwa 250°C und unter Abtrennung des entstehenden Reaktionswassers ein hydroxylfunktioneller Polyester hergestellt wird, welcher in einer zweiten Reaktionsstufe mit einer oder mehreren dibasischen Carbonsäuren, bei welchen es sich auch um deren funktionelle Derivate handeln kann, zu einem carboxylfunktionellen Polyester umgesetzt wird.
- 25

- Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung vorstehend genannter Polyesterharze zur Herstellung von Pulverlackformulierungen.
- 30

- Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung hitzehärtbarer Pulverlackformulierungen auf Basis von carboxylfunktionellen Polyesterharzen, das erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittelharz mindestens ein Vertreter aus der Gruppe der β -Hydroxyalkylamide und gegebenenfalls weitere Additive nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche gemischt, bei 80 bis 130°C extrudiert, ausgetragen, granuliert, gemahlen und auf eine Korngröße < 100 μ m abgesiebt werden.
- 35

- Prinzipiell kann daneben auch nach anderen Verfahren zur Herstellung der Pulverlackformulierungen aus ihren Komponenten vorgegangen werden, indem etwa unter Zuhilfenahme von Lösemitteln homogene Mischungen hergestellt werden, aus welchen pulverförmige Massen durch Ausfällung oder destillative Abtrennung der Lösemittel (Sprühtrocknung) gewonnen werden können. Eine Sonderform dieses Verfahrens, bei welchem überkritisches Kohlendioxid den Part des Lösemittel übernimmt, ist ebenfalls bekannt (PCT/US93/10289, WO 94/09913).
- 40

- Die Erfindung umfaßt auch die Verwendung von Pulverlackformulierungen zur Herstellung von Schutzschichten bzw. Überzügen durch elektrostatisches Beschichten oder Wirbelsintern. Das elektrostatische Beschichten erfolgt beispielsweise mittels elektrostatischer Sprühvorrichtungen, welche nach dem Corona- oder Triboverfahren arbeiten.
- 45

- Die erfindungsgemäßen Pulverlacke sind von ausreichender Lagerstabilität und liefern nach ihrer Vernetzung bei Temperaturen von 140 bis 200°C sehr guten Verlauf; ihre gute Beständigkeit gegen (Schnell-) Bewitterung und ihr hohes mechanisches Niveau, welches der Alterung sehr gut widersteht, wurde zuvor schon hervorgehoben.
- 50

Die Herstellung und die Eigenschaften der erfindungsgemäßen sowie der zum Vergleich dienenden Polyesterharze sowie der daraus erzeugten Pulverlacke wird nachfolgend beispielhaft beschrieben. Herstellung der carboxylfunktionellen Polyesterharze.

55

Vergleichsbeispiel A

In einem 2-1-Reaktionsgefäß, ausgestattet mit Rührer, Temperaturfühler, partieller Rückflußkolonne, Destillationsbrücke und Inertgaseinleitung (Stickstoff) werden 440,08 g (4,225 Mol) 2,2-Dimethylpropandiol 1,3 und 69,22 g (1,115 Mol) Ethylenglykol vorgelegt und unter Erwärmen auf maximal 140°C unter Stickstoffatmosphäre aufgeschmolzen. Unter Rühren werden dann 801,63 g (4,825 Mol) Terephthalsäure sowie 0,1%, bezogen auf die Gesamtmenge des fertigen Harzes, Sn-haltige Katalysator zugesetzt und die Masstemperatur schrittweise auf 240°C erhöht. Die Reaktion wird bei dieser Temperatur fortgesetzt, bis kein Destillat mehr entsteht und die Säurezahl des hydroxyfunktionellen Polyesterharzes < 10 mg KOH / g Polyesterharz ist.

Anschließend werden 47,35 g Isophthalsäure, 41,65 g Adipinsäure sowie 49,08 g Cyclohexandicarbonsäure 1,4 (jeweils 0,285 Mol) zugesetzt und die Veresterung bis zum Erreichen der gewünschten Säurezahl (etwa 34) fortgesetzt, wobei die Reaktion zuletzt durch die Anwendung von Vakuum, etwa 100 mbar, unterstützt wurde. Das fertige Harz weist folgende Kennzahlen auf: SZ 33,4, OHZ 3,4, Tg ca. 55,5°C.

Vergleichsbeispiel B

Analog zum Vergleichsbeispiel A werden in der ersten Reaktionsstufe 433,31 g (4,16 Mol) 2,2-Dimethylpropandiol 1,3, 73,25 g (1,18 Mol) Ethylenglykol, 0,1%, bezogen auf die Gesamtmenge des fertigen Harzes, Sn-haltige Katalysator und 802,46 g (4,83 Mol) Terephthalsäure zu einem hydroxyfunktionellen Polyesterharz umgesetzt.

Dieses wird in der beschriebenen Weise unter Zusatz von 70,61 g Isophthalsäure und 62,11 g Adipinsäure (jeweils 0,425 Mol) zum fertigen Polyesterharz umgesetzt. Das fertige Harz weist folgende Kennzahlen auf: SZ 34,6, OHZ 2,4, Tg ca. 53,5°C.

Vergleichsbeispiel C

Analog zum Vergleichsbeispiel A werden in der ersten Reaktionsstufe 491,64 g (4,72 Mol) 2,2-Dimethylpropandiol 1,3, 38,49 g (0,62 Mol) Ethylenglykol, 0,1%, bezogen auf die Gesamtmenge des fertigen Harzes, Sn-haltige Katalysator und 782,52 g (4,71 Mol) Terephthalsäure zu einem hydroxyfunktionellen Polyesterharz umgesetzt.

Dieses wird in der beschriebenen Weise unter Zusatz von 127,93 g Isophthalsäure (0,77 Mol) und 29,23 g Adipinsäure (0,20 Mol) zum fertigen Polyesterharz umgesetzt. Das fertige Harz weist folgende Kennzahlen auf: SZ 34,7, OHZ 2,8, Tg ca. 58,0°C.

Vergleichsbeispiel D

Analog zum Vergleichsbeispiel A werden in der ersten Reaktionsstufe 491,64 g (4,72 Mol) 2,2-Dimethylpropandiol 1,3, 19,24 g (0,31 Mol) Ethylenglykol, 36,64 g (0,31 Mol) Hexandiol 1,6, 0,1%, bezogen auf die Gesamtmenge des fertigen Harzes, Sn-haltige Katalysator und 782,52 g (4,71 Mol) Terephthalsäure zu einem hydroxyfunktionellen Polyesterharz umgesetzt.

Dieses wird in der beschriebenen Weise unter Zusatz von 127,93 g Isophthalsäure (0,77 Mol) und 29,23 g Adipinsäure (0,20 Mol) zum fertigen Polyesterharz umgesetzt. Das fertige Harz weist folgende Kennzahlen auf: SZ 34,0, OHZ 4,5, Tg ca. 56,0°C.

Vergleichsbeispiel E

Analog zu Vergleichsbeispiel A werden in der ersten Reaktionsstufe 491,64 g (4,72 Mol) 2,2-Dimethylpropandiol 1,3, 38,49 g (0,62 Mol) Ethylenglykol, 0,1 %, bezogen auf die Gesamtmenge des fertigen Harzes, Sn-haltiger Katalysator und 777,54 g (4,68 Mol) Terephthalsäure zu einem hydroxyfunktionellen Polyesterharz umgesetzt.

Dieses wird in der beschriebenen Weise unter Zusatz von 99,68 g Isophthalsäure (0,60 Mol) und 58,46 g Adipinsäure (0,40 Mol) zum fertigen Polyesterharz umgesetzt. Das fertige Harz weist folgende Kennzahlen auf: SZ 34,6, OHZ 4,5, Tg ca. 55,5°C.

Vergleichsbeispiel F

Analog zu Vergleichsbeispiel A werden in der ersten Reaktionsstufe 491,64 g (4,72 Mol) 2,2-Dimethylpropandiol 1,3, 36,94 g (0,595 Mol) Ethylenglykol, 2,95 g (0,025 Mol) Hexandiol 1,6, 0,1 %, bezogen auf die Gesamtmenge des fertigen Harzes, Sn-haltiger Katalysator und 777,54 g (4,68 Mol) Terephthalsäure zu einem hydroxylfunktionellen Polyesterharz umgesetzt.

Dieses wird in der beschriebenen Weise unter Zusatz von 99,68 g Isophthalsäure (0,60 Mol) und 58,46 g Adipinsäure (0,40 Mol) zum fertigen Polyesterharz umgesetzt. Das fertige Harz weist folgende Kennzahlen auf: SZ 34,4, OHZ 3,1, Tg ca. 55,0°C.

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

Analog zum Vergleichsbeispiel A werden in der ersten Reaktionsstufe 491,64 g (4,72 Mol) 2,2-Dimethylpropandiol 1,3, 19,24 g (0,31 Mol) Ethylenglykol, 32,29 g (0,31 Mol) Pentandiol 1,5, 0,1%, bezogen auf die Gesamtmenge des fertigen Harzes, Sn-haltige Katalysator und 782,52 g (4,71 Mol) Terephthalsäure zu einem hydroxylfunktionellen Polyesterharz umgesetzt.

Dieses wird in der beschriebenen Weise unter Zusatz von 127,93 g Isophthalsäure (0,77 Mol) und 29,23 g Adipinsäure (0,20 Mol) zum fertigen Polyesterharz umgesetzt. Das fertige Harz weist folgende Kennzahlen auf: SZ 34,2, OHZ 3,8, Tg ca. 56,0°C.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

Analog zum Vergleichsbeispiel A werden in der ersten Reaktionsstufe 491,64 g (4,72 Mol) 2,2-Dimethylpropandiol 1,3, 19,24 g (0,31 Mol) Ethylenglykol, 36,64 g (0,31 Mol) 3-Methylpentandiol 1,5, 0,1%, bezogen auf die Gesamtmenge des fertigen Harzes, Sn-haltige Katalysator und 782,52 g (4,71 Mol) Terephthalsäure zu einem hydroxylfunktionellen Polyesterharz umgesetzt.

Dieses wird in der beschriebenen Weise unter Zusatz von 127,93 g Isophthalsäure (0,77 Mol) und 29,23 g Adipinsäure (0,20 Mol) zum fertigen Polyesterharz umgesetzt. Das fertige Harz weist folgende Kennzahlen auf: SZ 34,0, OHZ 3,8, Tg ca. 55,5°C.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

Analog zum Vergleichsbeispiel A werden in der ersten Reaktionsstufe 472,89 g (4,54 Mol) 2,2-Dimethylpropandiol 1,3, 24,83 g (0,40 Mol) Ethylenglykol, 41,66 g (0,40 Mol) Pentandiol 1,5, 0,1%, bezogen auf die Gesamtmenge des fertigen Harzes, Sn-haltige Katalysator und 792,49 g (4,77 Mol) Terephthalsäure zu einem hydroxylfunktionellen Polyesterharz umgesetzt.

Dieses wird in der beschriebenen Weise unter Zusatz von 56,49 g (0,34 Mol) Isophthalsäure, 68,88 g (0,40 Mol) Cyclohexandicarbonsäure 1,4 und 24,84 g Adipinsäure (0,17 Mol) zum fertigen Polyesterharz umgesetzt. Das fertige Harz weist folgende Kennzahlen auf: SZ 34,3, OHZ 4,1, Tg ca. 55,0°C.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

Analog zum Vergleichsbeispiel A werden in der ersten Reaktionsstufe 472,89 g (4,54 Mol) 2,2-Dimethylpropandiol 1,3, 24,83 g (0,40 Mol) Ethylenglykol, 20,83 g (0,20 Mol) Pentandiol 1,5, 23,64 g (0,20 Mol) 3-Methylpentandiol 1,5, 0,1%, bezogen auf die Gesamtmenge des fertigen Harzes, Sn-haltige Katalysator und 792,49 g (4,77 Mol) Terephthalsäure zu einem hydroxylfunktionellen Polyesterharz umgesetzt.

Dieses wird in der beschriebenen Weise unter Zusatz von 56,49 g (0,34 Mol) Isophthalsäure, 68,88 g (0,40 Mol) Cyclohexandicarbonsäure 1,4 und 24,84 g (0,17 Mol) Adipinsäure zum fertigen Polyesterharz umgesetzt. Das fertige Harz weist folgende Kennzahlen auf: SZ 34,3, OHZ 4,1, Tg ca. 55,0°C.

Beispiel 5 (erfindungsgemäß)

Analog zum Vergleichsbeispiel A werden in der ersten Reaktionsstufe 475,49 g (4,565 Mol) 2,2-Dimethylpropandiol 1,3, 19,24 g (0,31 Mol) Ethylenglykol, 25,00 g (0,24 Mol) Pentandiol 1,5, 18,91 g (0,16 Mol) 3-Methylpentandiol 1,5, 5,90 g (0,044 Mol) Trimethylolpropan, 0,1%, bezogen auf die Gesamtmenge des fertigen Harzes, Sn-haltiger Katalysator und 782,52 g (4,71 Mol) Terephthalsäure zu einem hydroxylfunktionellen Polyesterharz umgesetzt.

Dieses wird in der beschriebenen Weise unter Zusatz von 127,93 g (0,77 Mol) Isophthalsäure und 29,23 g (0,20 Mol) Adipinsäure zum fertigen Polyesterharz umgesetzt. Das fertige Harz weist folgende Kennzahlen auf: SZ 34,4, OHZ 3,8, Tg ca. 54,0°C.

Beispiel 6 (erfindungsgemäß)

Analog zum Vergleichsbeispiel A werden in der ersten Reaktionsstufe 444,76 g (4,27 Mol) 2,2-Dimethylpropandiol 1,3, 38,49 g (0,62 Mol) Ethylenglykol, 46,87 g (0,45 Mol) Pentandiol 1,5, 0,1%, bezogen auf die Gesamtmenge des fertigen Harzes, Sn-haltiger Katalysator und 810,76 g (4,88 Mol) Terephthalsäure zu einem hydroxylfunktionellen Polyesterharz umgesetzt.

Dieses wird in der beschriebenen Weise unter Zusatz von 137,76 g (0,80 Mol) Cyclohexandicarbonsäure 1,4 zum fertigen Polyesterharz umgesetzt. Das fertige Harz weist folgende Kennzahlen auf: SZ 33,5, OHZ 3,0, Tg ca. 52,5°C.

Beispiel 7 (erfindungsgemäß)

Analog zu Vergleichsbeispiel A werden in der ersten Reaktionsstufe 491,64 g (4,72 Mol) 2,2-Dimethylpropandiol 1,3, 36,94 g (0,595 Mol) Ethylenglykol, 2,61 g (0,025 Mol) Pentandiol 1,5, 0,1%, bezogen auf die Gesamtmenge des fertigen Harzes, Sn-haltiger Katalysator und 777,54 g (4,68 Mol) Terephthalsäure zu einem hydroxylfunktionellen Polyesterharz umgesetzt.

Dieses wird in der beschriebenen Weise unter Zusatz von 99,68 g Isophthalsäure (0,60 Mol) und 58,46 g Adipinsäure (0,40 Mol) zum fertigen Polyesterharz umgesetzt. Das fertige Harz weist folgende Kennzahlen auf: SZ 34,6, OHZ 3,8, Tg ca. 55,2°C.

Beispiel 8 (erfindungsgemäß)

Analog zu Vergleichsbeispiel A werden in der ersten Reaktionsstufe 491,64 g (4,72 Mol) 2,2-Dimethylpropandiol 1,3, 33,83 g (0,545 Mol) Ethylenglykol, 7,81 g (0,075 Mol) Pentandiol 1,5, 0,1 %, bezogen auf die Gesamtmenge des fertigen Harzes, Sn-haltiger Katalysator und 794,15 g (4,78 Mol) Terephthalsäure zu einem hydroxylfunktionellen Polyesterharz umgesetzt.

Dieses wird in der beschriebenen Weise unter Zusatz von 99,68 g Isophthalsäure (0,60 Mol) und 43,84 g Adipinsäure (0,30 Mol) zum fertigen Polyesterharz umgesetzt. Das fertige Harz weist folgende Kennzahlen auf: SZ 34,2, OHZ 4,2, Tg ca. 55,0°C.

Beispiel 9 (erfindungsgemäß)

Analog zu Vergleichsbeispiel A werden in der ersten Reaktionsstufe 491,64 g (4,72 Mol) 2,2-Dimethylpropandiol 1,3, 28,87 g (0,465 Mol) Ethylenglykol, 16,14 g (0,155 Mol) Pentandiol 1,5, 0,1 %, bezogen auf die Gesamtmenge des fertigen Harzes, Sn-haltiger Katalysator und 794,15 g (4,78 Mol) Terephthalsäure zu einem hydroxylfunktionellen Polyesterharz umgesetzt.

Dieses wird in der beschriebenen Weise unter Zusatz von 99,68 g Isophthalsäure (0,60 Mol) und 43,84 g Adipinsäure (0,30 Mol) zum fertigen Polyesterharz umgesetzt. Das fertige Harz weist folgende Kennzahlen auf: SZ 33,8, OHZ 3,0 Tg ca. 54,0°C.

Herstellung der Pulverlacke

Sämtliche in den Tabellen angeführten Pulverlacke sind gemäß nachstehender Formulierung herstellbar:

Rohstoff	Gewichtsteile
----------	---------------

	Polyesterharz	61,86
	Primid* XL-552	3,26
5	Byk 364 P (Fa. Byk Chemie)	1,30
	Benzoin	0,20
	Titan 2310 (Fa. Kronos)	31,48

10 Die Formulierungsbestandteile werden in einem Henschel-Mischer bei 700 Upm während 30 Sekunden trocken gemischt und anschließend auf einem Buss-Co-Knetter (PLK 46) bei einer Manteltemperatur von 100°C extrudiert. Das erhaltene Extrudat wird gekühlt, gebrochen, gemahlen und auf eine Kornfeinheit < 90 µm abgesiebt.

15 Die lacktechnischen Prüfungen erfolgen auf gelbchromatierten Aluminiumblechen A1 Mg 1 F 13, mill finish, Dicke 0,7 mm bei einer Einbrenntemperatur von 180°C und einer Einbrennzeit von 10 Minuten (Objekttemperatur). Die Lackfilmdicke lag bei etwa 80 µm.

20 Zur Simulation der Alterung werden die beschichteten Bleche über einen Zeitraum von 4 Wochen einem Wechselklima ausgesetzt: jeweils 4 Tage bei Raumklima (23+/- 2°C, ca. 50 % rel. Feuchte) und 3 Tage 55°C im Wärmeschränk. Dieser Zyklus wird wiederholt, wobei in Wochenabständen die beschichteten Prüfbleche bei Raumtemperatur der Kugelschlagprüfung gem. ASTM D 2794, Kugeldurchmesser ½ inch, bei maximal 70 inch pound (maximal mögliche Deformation der Bleche, welche noch nicht zu deren Reißen führt), unterzogen werden, um die Flexibilität der Beschichtungen zu beurteilen. Nach Durchführung der letzten derartigen Prüfrunde werden die Prüfbleche 24 h im Kühlschrank gelagert und anschließend bei 8°C erneut auf ihre Impact-Resistenz untersucht.

25 Zur Prüfung der Wetterbeständigkeit werden die Prüfbleche im Q-Panel Accelerated Weathering Tester gemäß ASTM G 53-77 unter Verwendung der UVB-313-Lampen des Geräteherstellers (The Q-Panel Company) 168 Stunden lang bewittert. Die Bedingungen sind wie folgt: 4 h UV bei 60°C und 4 h Kondensation bei 45°C im ständigen Wechsel. Zur Bewertung der Bewitterungsresistenz der Prüflinge werden deren Ausgangs- und Endglanz nach Gardner, gemessen unter 60°, verglichen.

30 Die umseitige Tabelle zeigt die dabei erhaltenen Ergebnisse.

35

40

45

50

55

Ergebnistabelle

Prüfwerte	IMPACT 1 Wo, RT	IMPACT 2 Wo, RT	IMPACT 3 Wo, RT	IMPACT 4 Wo, RT	IMPACT 4 Wo, 8°C	Ausgangs- glanz	Endglanz	Glanzverlust [%]	Anmerkungen
Polyester									
CoPES, V.- Beisp. A	70	70	70	70	40	94	87	7,4	Gemäß DE 44 01 438 A1, Vergleichbeispiel
CoPES, V.- Beisp. B	70	70	70	70	40	94	85	9,6	Gemäß DE 44 01 438 A1, Vergleichbeispiel
CoPES, V.- Beisp. C	50	40	40	30	<20	94	94	0	Nicht erfindungsgemäß, Vergleichbeispiel
CoPES, V.- Beisp. D	70	70	60	50	25	94	94	0	Nicht erfindungsgemäß, Vergleichbeispiel
CoPES, V.- Beisp. E	60	40	30	20	<20	94	92	2,1	Vergleichbeispiel
CoPES, V.- Beisp. F	70	60	50	35	20	93	91	2,1	Vergleichbeispiel

Ergebnistabelle (Forts.)

Prüfwerte	IMPACT		IMPACT		IMPACT		IMPACT		Ausgangs-		Endglanz	Glanzverlust		Anmerkungen
	1 Wo, RT	2 Wo, RT	3 Wo, RT	4 Wo, RT	4 Wo, 8°C	glanz	[%]							
Polyester	70	70	70	70	40	94	94	0	erfindungsgemäß					
CoPES, Beisp. 1	70	70	70	70	40	94	94	0	erfindungsgemäß					
CoPES, Beisp. 2	70	70	70	70	65	94	91	3,2	erfindungsgemäß					
CoPES, Beisp. 3	70	70	70	70	65	94	92	2,1	erfindungsgemäß					
CoPES, Beisp. 4	70	70	70	70	50	94	94	0	erfindungsgemäß					
CoPES, Beisp. 5	70	70	70	70	70	93	91	2,2	erfindungsgemäß					
CoPES, Beisp. 6	70	70	65	65	50	93	91	2,1	erfindungsgemäß					
CoPES, Beisp. 7	70	70	70	70	60	93	90	3,2	erfindungsgemäß					
CoPES, Beisp. 8	70	70	70	70	65	93	91	2,1	erfindungsgemäß					
CoPES, Beisp. 9	70	70	70	70	65	93	91	2,1	erfindungsgemäß					

PATENTANSPRÜCHE:

1. Pulverlackformulierung, bestehend aus mindestens einem a) carboxylfunktionellen Polyesterharz, mindestens einem b) β -Hydroxyalkylamid als Vernetzer und c) üblichen Additiven sowie ggf. Pigmenten und Füllstoffen, wobei das a) Polyesterharz eine Säurezahl von 15 bis 70 mg KOH/g Polyesterharz, eine Hydroxylzahl von 10 oder weniger mg KOH/g Polyesterharz und eine Glasübergangstemperatur von mindestens 45°C aufweist und sich im wesentlichen aus Dicarbonsäuren, Diolen sowie ggf. geringen Mengen an Monomeren der Funktionalität 3 oder höher sowie ggf. monofunktionellen Monomeren zusammensetzt, dadurch gekennzeichnet, daß es gegebenenfalls maximal 61,5 Mol-% Isophthalsäure, mindestens 38,5 Mol-% mindestens einer anderen Dicarbonsäure aus der Gruppe der aromatischen Dicarbonsäuren mit 8 bis 16 C-Atomen und/oder der aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 22 C-Atomen und/oder der cycloaliphatischen Dicarbonsäuren mit 8 bis 16 C-Atomen und/oder der dimerisierten Fettsäuren bezogen auf die Gesamtmenge an Dicarbonsäuren, nach Maßgabe der Mindestglasübergangstemperatur von 45°C, mindestens 50 Mol-% mindestens eines verzweigten aliphatischen Diols mit 4 bis 12 C-Atomen, welches auch eine Estergruppe enthalten kann, maximal 50 Mol-% mindestens eines linearen aliphatischen Diols mit 2 bis 22 C-Atomen und/oder mindestens eines cycloaliphatischen Diols mit 6 bis 16 C-Atomen, bezogen auf die Gesamtmenge an Diolen, nach Maßgabe der Mindestglasübergangstemperatur von 45°C enthält, wobei unter den genannten Diolen Pentandiol 1,5 und/oder mindestens ein mit einem oder mehreren seitlichem Alkylsubstituenten ausgestattetes Pentandiol 1,5 wie z.B. 3-Methylpentandiol 1,5, vorzugsweise im molaren Gesamtausmaß von 0,5 bis 30%, bezogen auf die Menge aller Diole ist/sind.
2. Pulverlackformulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyesterharz bei einem Isophthalsäuregehalt von mindestens 10 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Dicarbonsäuren des Polyesters, α , ω -Diole mit 5 C-Atomen in Folge zwischen den Hydroxylgruppen aufweist.
3. Pulverlackformulierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyesterharz bis 30 Mol-% Isophthalsäure enthält.
4. Pulverlackformulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Additiven um solche aus den Gruppen anorganische und organische Pigmente, Füllstoffe, Verlaufmittel, Entgasungshilfsmittel, Oxidationsstabilisatoren, Lichtschutzmittel in Form von UV-Absorbern und/oder HALS-Verbindungen, Beschleuniger und Tribo-Additive handelt.
5. Pulverlackformulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer ein β -Hydroxyalkylamid mit mindestens zwei β -Hydroxylamidgruppen, vorzugsweise Bis[N,N'-di-(β -hydroxyethyl)]adipamid oder Bis[N,N'-di-(β -hydroxypropyl)]adipamid ist.
6. Carboxylfunktionelles Polyesterharz, das eine Säurezahl von 15 bis 70 mg KOH/g Polyesterharz, eine Hydroxylzahl von 10 oder weniger mg KOH/g Polyesterharz und eine Glasübergangstemperatur von mindestens 45°C aufweist und sich im wesentlichen aus Dicarbonsäuren, Diolen sowie ggf. geringen Mengen an Monomeren der Funktionalität 3 oder höher sowie ggf. monofunktionellen Monomeren zusammensetzt, dadurch gekennzeichnet, daß es gegebenenfalls maximal 61,5 Mol-% Isophthalsäure, mindestens 38,5 Mol-% mindestens einer anderen Dicarbonsäure aus der Gruppe der aromatischen Dicarbonsäuren mit 8 bis 16 C-Atomen und/oder der aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 22 C-Atomen und/oder der cycloaliphatischen Dicarbonsäuren mit 8 bis 16 C-Atomen und/oder der dimerisierten Fettsäuren bezogen auf die Gesamtmenge an Dicarbonsäuren nach Maßgabe der Mindestglasübergangstemperatur von 45°C, mindestens 50 Mol-% mindestens eines verzweigten aliphatischen Diols mit 4 bis 12 C-Atomen, welches auch eine Estergruppe enthalten kann, maximal 50 Mol-% mindestens eines linearen aliphatischen Diols mit 2 bis 22 C-Atomen und/oder mindestens eines cycloaliphatischen Diols mit 6 bis 16 C-Atomen, bezogen auf die Gesamtmenge an Diolen, nach Maßgabe der Mindestglasübergangstemperatur von 45°C enthält, wobei unter den genannten Diolen Pentandiol 1,5 und/oder mindestens ein mit einem oder mehreren seitlichem Alkylsubstituenten ausgestattetes Pentandiol 1,5 wie z.B. 3-Methyl-

pentandiol 1,5, vorzugsweise im molaren Gesamtausmaß von 0,5 bis 30%, bezogen auf die Menge aller Diole ist/sind.

- 5 7. Carboxylfunktionelles Polyesterharz nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einem Isophthalsäuregehalt von mindestens 10 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Dicarbonsäuren des Polyesters, α , ω -Diole mit 5 C-Atomen in Folge zwischen den Hydroxylgruppen aufweist.
8. Carboxylfunktionelles Polyesterharz nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyesterharz bis 30 Mol-% Isophthalsäure enthält.
- 10 9. Verwendung carboxylfunktioneller Polyesterharze nach einem der Ansprüche 6 bis 8 zur Herstellung von Pulverlackformulierungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
- 15 10. Verfahren zur Herstellung hitzehärtbarer Pulverlackformulierungen auf Basis von carboxylfunktionellen Polyesterharzen, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittelharz mindestens ein Vertreter aus der Gruppe der β -Hydroxyalkylamide und gegebenenfalls weitere Additive nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche gemischt, bei 80 bis 130°C extrudiert, ausgetragen, granuliert, gemahlen und auf eine Korngröße < 100 μm abgeseibt werden.
- 20 11. Verwendung von Pulverlackformulierungen nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche zur Herstellung von Schutzschichten bzw. Überzügen durch elektrostatisches Beschichten oder Wirbelsintern.

KEINE ZEICHNUNG