



**PATENTSCHRIFT** A5

11

**615 452**

|                                                        |                                                                                                                                                                    |
|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>21 Gesuchsnummer: 1847/75</p>                       | <p>73 Inhaber:<br/>Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)</p>                                                                                                   |
| <p>22 Anmeldungsdatum: 14.02.1975</p>                  |                                                                                                                                                                    |
| <p>30 Priorität(en): 16.02.1974 DE 2407566</p>         | <p>72 Erfinder:<br/>Peter Kuhn, Krefeld (DE)<br/>Karl Raichle, Krefeld-Bockum (DE)<br/>Rolf Küchenmeister, Krefeld (DE)<br/>Bernd Peltzer, Krefeld-Bockum (DE)</p> |
| <p>24 Patent erteilt: 31.01.1980</p>                   |                                                                                                                                                                    |
| <p>45 Patentschrift<br/>veröffentlicht: 31.01.1980</p> | <p>74 Vertreter:<br/>E. Blum &amp; Co., Zürich</p>                                                                                                                 |

**54 Ueberzugsmischungen auf Basis eines poly-siloxanmodifizierten Polyesters.**

57 Ueberzugsmischungen, die 5-30 Gew.-Tl. Amino-  
plaste auf Basis von Benzoguanaminharzen und  
95-70 Gew.-Tl. eines gesättigten Polyesters mit Einhei-  
ten aromatischer und aliphatischer Dicarbonsäuren und  
Einheiten von zwei- und gegebenenfalls dreiwertigen Al-  
koholen enthalten, sind hochverformbar, tief ziehfähig  
und sterilisationsbeständig. Die Polyester sind solche, bei  
denen der Anteil an Einheiten aromatischer Dicarbon-  
säuren zu 100 bis 40 Mol-% aus o-Phthalsäure besteht  
und der Anteil an Einheiten von Diolen und Triolen zu  
85 - 100 Mol-% aus zweiwertigen Alkoholen und zu 0-15  
Mol-% aus dreiwertigen Alkoholen besteht. Diese Poly-  
ester sind zudem mit solchen Mengen eines Polysiloxans  
modifiziert, dass in 100 Gew.-Tln. des modifizierten Po-  
lyesters 1-11 Gew.-Tl. des Polysiloxans enthalten sind.

Die genannten Ueberzugsmischungen sind sehr flexi-  
bel, sterilisationsbeständig, weisen eine grosse Oberflä-  
chenhärte auf und sind gegen Vergilbung beständig. Man  
kann sie dazu verwenden, um Bleche zu beschichten, die  
dann erst anschliessend verformt werden.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Hochverformbare, tiefziehfähige und sterilisationsbeständige Überzugsmischungen, die 5—30 Gew.-Teile Aminoplasten auf Basis von Benzoguanaminharzen und 95—70 Gew.-Teile eines gesättigten Polyesters mit Einheiten aromatischer und aliphatischer Dicarbonsäuren und Einheiten von zwei- und gegebenenfalls dreiwertigen Alkoholen enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass Polyester enthalten sind, bei denen der Anteil an Einheiten aromatischer Dicarbonsäuren zu 100 bis 40 Mol-% aus o-Phthalsäure besteht und der Anteil an Einheiten von Diolen und Triolen zu 85—100 Mol-% aus zweiwertigen Alkoholen und zu 0—15 Mol-% aus dreiwertigen Alkoholen besteht und die Polyester mit solchen Mengen eines Polysiloxans modifiziert sind, dass in 100 Gew.-Teilen des modifizierten Polyesters 1—11 Gew.-Teile des Polysiloxans enthalten sind.

2. Überzugsmischungen gemäß Anspruch 1, die dadurch gekennzeichnet sind, dass in 100 Gew.-Teilen des Polysiloxanmodifizierten Polyesters 1—8 Gew.-Teile an Polysiloxan enthalten sind.

3. Überzugsmischungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in 100 Gew.-Teilen des Polysiloxanmodifizierten Polyesters 2—6 Gew.-Teile an Polysiloxan enthalten sind.

4. Überzugsmischungen gemäß Ansprüchen 1—3, dadurch gekennzeichnet, dass sie im Polyesteranteil Einheiten von Bis-oxaäthylbisphenol als eine der Diol-Komponenten enthalten.

5. Überzugsmischungen gemäß Ansprüchen 1—4, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Einheiten aromatischer Carbonsäuren im Polyester zu 100 bis 70 Mol-% aus o-Phthalsäure besteht.

6. Überzugsmischungen gemäß Ansprüchen 1—5, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Einheiten aromatischer Carbonsäuren im Polyester ausschliesslich aus o-Phthalsäure besteht.

7. Überzugsmischungen gemäß Ansprüchen 1—6, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Einheiten von Diolen und Triolen im Polyester zu 90—100 Mol-% aus zweiwertigen Alkoholen und zu 0—10 Mol-% aus dreiwertigen Alkoholen besteht.

8. Überzugsmischungen gemäß Ansprüchen 1—7, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Einheiten von Diolen und Triolen im Polyester zu 95—100 Mol-% aus zweiwertigen Alkoholen und zu 0—5 Mol-% aus dreiwertigen Alkoholen besteht.

9. Überzugsmischungen gemäß Ansprüchen 1—4, dadurch gekennzeichnet, dass sie im Polyesteranteil neben Einheiten von Diolen ausschliesslich Glycerin als Triolkomponente enthalten.

10. Überzugsmischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich mindestens ein organisches Lösungsmittel, ein Pigment, ein Füllstoff und/oder weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten.

11. Verfahren zur Herstellung von Überzugsmischungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Polyester durch Umsetzung von o-Phthalsäure und aliphatischen sowie gegebenenfalls weiteren aromatischen Dicarbonsäuren mit Diolen und gegebenenfalls dreiwertigen Alkoholen bei Temperaturen zwischen 160—280° C, bis zu einer Endsäurezahl von 2—20 und einer Endviskosität von 150—350 sec (50%ig in Äthylglykolacetat, 20° C, Auslaufbecher nach DIN 53 211) erhalten wird, der sodann in einer weiteren Stufe bei Temperaturen von 80—200° C, mit dem Polysiloxan umgesetzt wird und dass man anschliessend den erhaltenen Polyester mit Aminoplasten auf Basis von Benzoguanaminharzen vermischt.

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,

net, dass der Polyester in Gegenwart von polykondensationsbeschleunigenden Katalysatoren erhalten wird.

13. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester unter Durchleiten eines Inertgasstromes erhalten wird.

14. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester bei Temperaturen zwischen 180 und 260° C erhalten wird.

15. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass in der zweiten Stufe bei Temperaturen zwischen 100 und 140° C umgesetzt wird.

16. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass in der zweiten Stufe in Gegenwart von Lösungsmitteln umgesetzt wird.

17. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass in der zweiten Stufe in Gegenwart von Katalysatoren umgesetzt wird.

Gegenstand der Erfindung sind hochverformbare, tiefziehfähige und sterilisationsbeständige Überzugsmischungen, die 5—30 Gew.-Teile Aminoplasten auf Basis von Benzoguanaminharzen und 95—70 Gew.-Teile eines gesättigten polysiloxanmodifizierten Polyesters mit Einheiten aromatischer und aliphatischer Dicarbonsäuren und Einheiten von zwei- und gegebenenfalls dreiwertigen Alkoholen enthalten.

Es ist bekannt, Überzüge aus OH-Gruppen-haltigen Polyestern in Kombination mit Vernetzerkomponenten, wie u. a. Aminoharzen, herzustellen.

Derartige Überzüge zeichnen sich durch hohe Flexibilität, Oberflächenhärte und Vergilbungsbeständigkeit aus und können Verformungen der beschichteten Werkstücke zulassen, wie Biegen, Tiefziehen, Bördeln und Stanzen, ohne dass die Haftfestigkeit der Beschichtungen leidet oder gar Rissbildung auftritt. Ein wesentlicher Nachteil solcher Beschichtungen ist jedoch in der Tatsache zu sehen, dass sie nicht sterilisationsbeständig sind. Unter der Einwirkung heissen Wasserdampfes bei 120° C treten Ablösungen vom Substrat, Blasenbildung, fleckenartige, irreversible Glanzverluste und Rissbildung auf, die die praktischen Verwendbarkeit der Überzüge stark einschränken. In der DT-OS 1 807 776 ist die Herstellung hochverformbarer und sterilisationsbeständiger Beschichtungsmaterialien durch Wärmehärtung von Benzoguanaminharzen mit hochmolekularen, gesättigten linearen Polyestern beschrieben, die dadurch charakterisiert sind, dass sie im Polyesteranteil Reste der Iso- und der Terephthalsäure ggf. neben Resten geeigneter aliphatischer Dicarbonsäuren und Diolen enthalten.

Die Löslichkeit solcher hochmolekularer Überzugsmittel wird jedoch nicht allen Bedürfnissen moderner Auftrags-techniken gerecht. Nachteilig sind weiterhin die durch die Schwerlöslichkeit der Terephthalsäure bedingten Schwierigkeiten bei der Herstellung der hochmolekularen Polyester, die die Fertigungskosten erhöhen. Werden umesterungsfähige Derivate der Terephthalsäure wie Dimethylterephthalat eingesetzt, treten als Nachteile die Notwendigkeit des Einsatzes spezieller Katalysatoren und der Verwendung geeigneter Vakuumdestillationsapparaturen auf (DT-OS 2 216 732, Seite 1).

Andererseits ist gerade die Verwendung von Resten der Terephthalsäure und/oder der Isophthalsäure enthaltenden ölfreien Polyestern für die Herstellung hochverformbarer Überzüge als besonders geeignet beschrieben worden (DT-OS Nr. 1 669 104; DT-OS 2 108 881), wogegen die o-Phthalsäure den Anforderungen an derartige Beschichtungssysteme nicht genüge (DT-OS 2 108 881, Seite 9).

Seit längerer Zeit sind Bindemittel bekannt, die zum Zwecke der Verbesserung der Bewitterungsbeständigkeit mit Polysiloxanen modifiziert sind, wobei eine befriedigende Erhöhung der Wetterbeständigkeit jedoch erst bei Polysiloxananteilen von mehr als 30 Gew.-%, bezogen auf den Polyester,

zu erreichen ist [ACS, Org. Coat, and Plast. Chem. 29, Nr. 1, Seite 143 (1969) und der Fahrzeug- und Metall-Lackierer, Heft 3, Seite 56 (1967)].

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, unter Verwendung der oben geschilderten Nachteile der gesättigten Polyester, Überzugsmischungen zur Verfügung zu stellen, die extreme Verformbarkeitseigenschaften mit hoher Beständigkeit gegen Wasserdampf unter Sterilisationsbedingungen miteinander vereinen.

Überraschend, und für den Fachmann nicht vorhersehbar, ist nun der Befund, dass die geforderten hohen Verformbarkeitseigenschaften und die Sterilisationsbeständigkeit mit Überzugsmischungen erbracht werden können, deren Polyesteranteil Reste der o-Phthalsäure enthält und mit Polysiloxanen modifiziert ist.

Die Erfindung betrifft demnach hochverformbare, tiefziehbare und sterilisationsbeständige Überzugsmischungen, die 5—30 Gew.-Teile Aminoplasten aus Basis von Benzoguanaminharzen und 95—70 Gew.-Teile eines gesättigten Polyesters mit Einheiten aromatischer und aliphatischer Dicarbonsäuren und Einheiten von zwei- und gegebenenfalls dreiwertigen Alkoholen enthalten.

Diese Überzugsmischungen sind dadurch gekennzeichnet, dass Polyester enthalten sind, bei denen der Anteil an Einheiten aromatischer Dicarbonsäuren zu 100 bis 40 Mol-% aus o-Phthalsäure besteht und der Anteil an Einheiten von Diolen und Triolen zu 85—100 Mol-% aus zweiwertigen Alkoholen und zu 0—15 Mol-% aus dreiwertigen Alkoholen besteht und die Polyester mit solchen Mengen eines Polysiloxans modifiziert sind, dass in 100 Gew.-Teilen des modifizierten Polyesters 1—11 Gew.-Teile des Polysiloxans enthalten sind.

Die erfindungsgemässen Überzugsmischungen enthalten vorzugsweise mindestens ein organisches Lösungsmittel, ein Pigment, Füllstoff und/oder weitere Hilfs- und Zusatzstoffe.

Das Verfahren zur Herstellung der genannten Überzugsmischungen ist dadurch gekennzeichnet, dass ein Polyester durch Umsetzung von o-Phthalsäuren und aliphatischen sowie gegebenenfalls weiteren aromatischen Dicarbonsäuren mit Diolen und gegebenenfalls dreiwertigen Alkoholen bei Temperaturen zwischen 160—280° C, bis zu einer Endsäurezahl von 2—20 und einer Endviskosität von 150—350 sec (50%ig in Äthylglykolacetat, 20° C, Auslaufbecher nach DIN 53 211) erhalten wird, der sodann in einer weiteren Stufe bei Temperaturen von 80—200° C, mit dem Polysiloxan umgesetzt wird, und dass man anschliessend den erhaltenen Polyester mit Aminoplasten auf Basis von Benzoguanaminharzen vermischt.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung derartiger Überzugsmischungen.

Der Anteil an Resten aromatischer Dicarbonsäuren und aliphatischer Dicarbonsäuren im Polyester beträgt insbesondere 85—50 Mol-%, bevorzugt 80—60 Mol-%, besonders bevorzugt 75—65 Mol-%, aus aromatischen Dicarbonsäuren und 15—50 Mol-%, bevorzugt 20—40 Mol-%, besonders bevorzugt 25—35 Mol-%, aus aliphatischen Dicarbonsäuren.

Der Anteil an Resten aromatischer Dicarbonsäuren besteht bevorzugt zu 100—70 Mol-%, besonders bevorzugt zu 100 Mol-%, aus o-Phthalsäure.

Der Anteil an Resten von Diolen und Triolen besteht bevorzugt zu 90—100 Mol-%, besonders bevorzugt zu 95 bis 100 Mol-%, aus Diolen und 0—10 Mol-%, besonders bevorzugt 0—5 Mol-%, aus Triolen.

Höhere Anteile an Polysiloxanen wirken sich bei den erfindungsgemässen Überzugsmischungen verschlechternd insbesondere auf den Verlauf, den Glanz, die Elastizität und die Sterilisationsbeständigkeit aus.

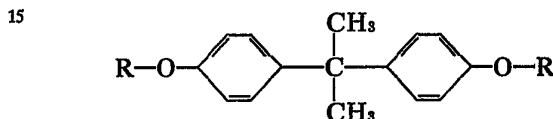
Als aliphatische Dicarbonsäuren eignen sich z. B. Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Kork-

säure, Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure, 2,2,4-Trimethyladipinsäure.

Als aromatische Dicarbonsäuren sind neben der o-Phthalsäure auch andere Benzoldicarbonsäuren geeignet, wie z. B. Isophthalsäure oder Terephthalsäure, aber auch Tetrahydrophthalsäure sowie Naphthalindicarbonsäuren.

Als Diolkomponente können z. B. Äthandiol, Propandiol-1,2; Propandiol-1,3; Butandiol-1,2; Butandiol-1,3; Butandiol-1,4; 2,2-Dimethylpropandiol-1,3; 2-Äthylpropandiol-1,3; Hexandiol; 2-Äthylhexandiol-1,3; Cyclohexandiol-1,2; Cyclohexandiol-1,4; 1,2-Bis-Hydroxymethyl-cyclohexan; Bis-Hydroxymethyl-cyclohexan-1,4 eingesetzt werden.

Perhydrobisphenol, Bis-oxalhydrobisphenole der Formel

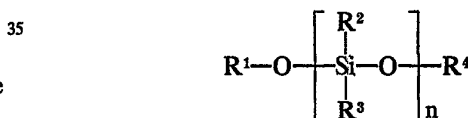


in der R gleich oder verschieden eine C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH oder C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OH-Gruppe bedeutet, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Di-propylenglykol und Tripropylenglykol können ebenfalls eingesetzt werden.

Als dreiwertige Alkohole können beispielsweise Verwendung finden: Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylol-äthan, 1,2,4-Butantriol, 1,2,6-Hexantriol.

Überzugsmischungen mit besonders guten Eigenschaften erhält man z. B., wenn als eine der Diolkomponenten Bis-hydroxyäthylbisphenol oder Bis-hydroxypropylbisphenol eingesetzt wird und/oder die Triolkomponente ausschliesslich aus Glycerin besteht.

Als Polysiloxan können Verbindungen verwendet werden, die folgender allgemeiner Formel genügen:



in der n die Zahlen 2—5, R<sub>1</sub> und R<sub>4</sub> geradkettige und/oder verzweigte Alkylgruppen mit 1—4 C-Atomen, Phenyl, Toluyll und/oder Benzyl, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> geradkettige und/oder verzweigte Alkylgruppen mit 1—4 C-Atomen, geradkettige und/oder verzweigte Alkoxygruppen mit 1—4 C-Atomen, Phenyl, Toluyll und/oder Benzyl bedeuten.

Als geradkettige oder verzweigte Alkyl- und Alkoxygruppen seien genannt: Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Methoxy, Alkoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy.

Bevorzugt sind Polysiloxane mit n = 2—4, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> = Phenyl, Methyl und/oder Methoxy und R<sub>1</sub> und R<sub>4</sub> = Methyl und/oder Phenyl, wie sie als Typ beispielsweise im Fatipec-Congress 1970, S. 172 und bei L. H. Brown, ACS, Org. Coat. and Plast. Chem. 29 (1969), No. 1, Seite 135, beschrieben sind.

Bevorzugte Aminoplastkomponenten zur Herstellung der erfindungsgemässen Überzugsmischungen auf Basis von Benzoguanaminharzen sind deren niedermolekulare Vorstufen wie z. B. Dimethylolbenzoguanamin, Trimethylolbenzoguanamin und Tetramethylolbenzoguanamin, die auch ganz oder teilweise mit Methanol, Äthanol, Propanolen oder Butanolen veräthert sein können, sowie deren niedermolekulare Umsetzungsprodukte mit Di- und Polyolen sowie mit Oligo-ester-Polyolen.

Besonders bevorzugt sind partiell mit Alkoholen mit 1—4 C-Atomen verätherte Tetramethylolbenzoguanamine.

Die Polyesterbestandteile der erfindungsgemässen Überzugsmischungen können ggf. unter Verwendung praxis-

üblicher, die Polykondensation beschleunigender Katalysatoren hergestellt werden, wie sie beispielsweise in der folgenden Literatur beschrieben sind: V. V. Koshak und S. V. Vinogradova: Polyesters, S. 123 ff. und H. Wagner und H. F. Sarx, Lackkunstharze, C. Hanser-Verlag 5. Aufl. 1971, Seite 90, und W. R. Sorenson und T. W. Campbell, Preparative Methods of Polymer Chemistry, Intersc. Publ. New York 1961, 111—127 und den dort zitierten Literaturstellen.

Die Erzielung des guten Eigenschaftsbildes der erfindungsgemässen Überzugsmischungen ist jedoch unabhängig von der Verwendung derartiger Katalysatoren.

Für die Umsetzung der Polyester mit den Polysiloxanen können ebenfalls mit Vorteil Katalysatoren eingesetzt werden, wobei jedoch auch hier die Verwendung dieser Katalysatoren nicht bestimmend für das Eigenschaftsbild der fertigen Überzüge ist. Als Katalysatoren in diesem Sinne sind z. B. lösliche Salze des Cobalts, Zinks, Mangans, Bleis, Zinns und Titans verwendbar. Besonders gut eignen sich in diesem Zusammenhang Tetraalkyltitanate mit 2—5 C-Atomen in der Kohlenstoffkette, wie z. B. Tetraäthyltitanat, Tetraisopropyltitanat, Tetrapropyltitanat, Tetraisobutyltitanat, Tetrabutyltitanat.

Für die Herstellung von Überzügen aus den erfindungsgemässen Überzugsmischungen können gegebenenfalls geeignete Härtungskatalysatoren wie Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäuren sowie deren Salze mit bei höherer Temperatur flüchtigen Basen wie Ammoniak, Mono-, Di- und Trialkylamine, Dimethylformamid, Morpholin, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon eingesetzt werden, ohne dass jedoch diese Härtungskatalysatoren eine Voraussetzung für die Erzielung der guten Eigenschaften dieser Produkte darstellen.

Den Überzugsmischungen können ggf. Pigmente wie beispielsweise Titandioxid, Russ, Talkum, Bariumsulfat, Zinksulfat, Strontiumchromat, Bariumchromat, Molybdatrot, Eisenoxidgelb, Eisenoxidrot, Eisenoxidschwarz, hydratisierte Eisenoxide, aber auch Pigmente wie Cadmiumgelb, Cadmiumrot sowie organische Pigmente und Metallkomplexfarbstoffe und ähnliche Stoffe nach den bekannten und praxisüblichen Methoden zugesetzt werden, um eine gewünschte Farbe der Überzüge zu erhalten; jedoch ist das Eigenschaftsbild der erfindungsgemässen Überzugsmischungen unabhängig von einer etwa vorgenommenen Pigmentierung.

Als Füllstoffe, die ggf. zugesetzt werden können, ohne dass auch hier das Eigenschaftsbild der Überzüge von dem Füllstoffzusatz abhängig wäre, können beispielsweise in Betracht kommen: Schwerspat, Quarzmehl, Kaolin, Mikrokalk und Mikrohornblende.

Als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe können ggf. Verlaufsmittel, wie z. B. Polyvinylbutyral oder Silikonöle; Mattierungsmittel, wie z. B. kolloidale Kieselsäure; Antiabsetzmittel, Entschäumungsmittel und andere, in der Lackiertechnik übliche und eingeführte Hilfs- und Zusatzstoffe verwendet werden. Die beschriebenen guten Eigenschaften der Überzüge werden durch derartige Hilfs- und Zusatzstoffe jedoch nicht herbeigeführt.

Die erfindungsgemässen Überzugsmischungen sind in organischen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen, wie z. B. Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Dioxan, Cyclohexanon, Isophoron, Diisopropylketon, Carbitolacetat, Butylcarbitol, Methylcyclohexanon, Diacetonalkohol, Äthylglykol, Methylglykol, Butylglykol, Glykolsäurebutylester, Methylglykolacetat, Äthylglykolacetat, Butylglykolacetat, Butylcarbitolacetat, aber auch Mischungen der genannten Lösungsmittel mit aromatischen Lösern, wie z. B. Xylol und aromatisches Lösungsmittel mit einem Siedebereich von 180 bis 210° C löslich und kommen bevorzugt in Form dieser Lösungen zur Anwendung.

Als Auftragsverfahren für die erfindungsgemässen Überzugsmischungen eignen sich alle praxisüblichen Applikationsverfahren der Lacktechnik, wie z. B. Spritzen, Tauchen, Fluten oder Walzen. Als Substrate kommen vor allem Metalle in Betracht, vorzugsweise Stahlblech, Tiefziehblech und verzinktes Stahlblech, aber auch Aluminiumblech. Besonders vorteilhaft lassen sich die erfindungsgemässen Überzugsmischungen für die Metallbandlackierung einsetzen.

Die Wärmehärtung der erfindungsgemässen Überzugsmischungen kann bei Temperaturen von 100—300° C, bevorzugt 160—300° C, nach praxisüblichen Verfahren erfolgen.

Die Herstellung der linearen oder schwach verzweigten Polyester kann nach allen an sich bekannten und üblichen Verfahren, wie z. B. Schmelzkondensation oder Azeotropkondensation, in praxisüblichen Apparaturen mit oder ohne Katalysatoren, mit oder ohne Durchleiten eines Inertgasstromes durch Erhitzen der Dicarbonsäuren, Diöle und ggf. der Polyole auf Temperaturen zwischen 160 und 280° C unter kontinuierlicher Entfernung des Reaktionswassers erfolgen. Bevorzugt ist eine Schmelzkondensation und der Temperaturbereich zwischen 180 und 260° C. Die Veresterung verläuft nahezu quantitativ und kann durch Bestimmung der Säurezahl und der Viskosität verfolgt werden. Die Reaktionsbedingungen werden so gewählt, dass eine Endsäurezahl von 2—20 und eine Endviskosität von 150 bis 350 sec (50%ig in Äthylglykolacetat, Auslaufbecher nach DIN 53 211, 20° C) erzielt werden.

Bevorzugter Säurezahlbereich liegt zwischen 5 und 15 und der bevorzugte Viskositätsbereich zwischen 180 und 260 sec.

Die Umsetzung der so hergestellten Polyester mit den Polysiloxanen kann ebenfalls in der Schmelze bei 160—200° Celsius erfolgen. Möglich ist aber auch eine Verfahrungsweise in Lösungsmitteln bei niedrigeren Temperaturen zwischen 80 und 160° C, und vor allem zwischen 100 und 140° C.

Beide Verfahren können sowohl mit als auch ohne Katalysatoren durchgeführt werden.

Die modifizierten Polyester werden gewöhnlich nach der erfolgten Umsetzung mit Polysiloxanen in geeigneten Lösungsmitteln in der Weise gelöst, dass Lösungen mit Festgehalten zwischen 40 und 70 % erhalten werden.

Das Pigment-Bindemittel-Verhältnis kann dabei in weiten Grenzen variiert werden, die beispielsweise bei der Verwendung von Titandioxid als Pigment folgende Verhältnisse annehmen können: Bindemittel:Pigment = 1:0,8—1:2. Dem gegenwärtigen Stand der Technik entsprechend können diese Verhältnisse bei der Wahl anderer Pigmente mit höherer Deckkraft selbstverständlich deutlich davon abweichen.

Neben einer Reihe bemerkenswerter Eigenschaften wie hoher Glanz, gute Pigmentierbarkeit und Vergilbungsbeständigkeit zeichnen sich die erhaltenen Überzüge vor allem durch hohe Verformungselastizität und durch Sterilisationsbeständigkeit aus.

#### Näpfchen-Test, Sickenprobe

Für die Beurteilung der Verformungselastizität und der Tiefziehfähigkeit wird der Näpfchen-Ziehversuch benutzt, bei dem aus einem lackierten Blech in einem Arbeitsgang eine Ronde gestanzt und ein rundes Einheitsnäpfchen von z. B. 33 mm Innendurchmesser und 25 mm Höhe gezogen wird (Deutsche Forschungsgesellschaft für Blechverarbeitung und Oberflächenbehandlung E. V. Düsseldorf: DFBO-Mitteilungen, März 1971, Band 33, Nr. 3, Seite 41 f.). Bei dieser Prüfung wird das Aussehen des lackierten Näpfchens auf Haftungsverluste, Rissbildungen usw. beurteilt. Wenn keine einschränkenden Befunde beobachtet werden, wird das Probenäpfchen als tiefziehfähig beurteilt.

Zur weiteren Beanspruchung wird in die zylindrische Wandung des Näpfchens zusätzlich noch eine Sicke gedreht.

Bei dieser Sickenprüfung wird als Mass der Dehnbarkeit dieser Probe die Tiefe der Sicke in Millimeter angegeben, bei der eine gerade wahrnehmbare Rissbildung der Lackschicht eintritt.

#### Sterilisationstest

Die tiefgezogenen Einheitsnäpfchen werden in Autoklaven 30 Min lang bei 121° C einer Wasserdampfatmosphäre ausgesetzt und anschliessend auf Rissbildung, Glanzverlust, Haftungsverluste, Bildung von Runzeln, Blasen oder Flecken geprüft und beim Fehlen einschränkender Befunde als sterilisationsfest beurteilt.

Die folgenden Beispiele sollen das Wesen der Erfindung näher erläutern.

#### Herstellung des Polyesters

##### Beispiel 1

426 Gew.-Teile Phthalsäureanhydrid, 185 Gew.-Teile Adipinsäure, 281 Gew.-Teile Äthylenglykol, 15 Gew.-Teile Propylenglykol und 13 Gew.-Teile Glycerin werden in einer praxisüblichen Schmelzkondensationsapparatur innerhalb von 20 8 Std. auf eine Temperatur von 200° C erhitzt und unter Durchleiten von Stickstoff und kontinuierlicher Abführung des entstehenden Reaktionswassers so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis die Säurezahl = 5—15 mg KOH und die Viskosität 180—260 sec beträgt (50%ig in Äthylglykolacetat, 25 DIN-Becher).

##### Beispiel 2

225 Gew.-Teile Phthalsäureanhydrid, 166 Gew.-Teile Adipinsäure, 188 Gew.-Teile Isophthalsäure, 360 Gew.-Teile Bis-oxäthylbisphenol und 170 Gew.-Teile Äthylenglykol 30 werden in einer praxisüblichen Schnellkondensationsapparatur innerhalb von 10 Std. auf eine Temperatur von 230° C erhitzt und unter Durchleiten von Stickstoff und kontinuierlicher Abführung des entstehenden Reaktionswassers so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis die Säurezahl = 5—15 35 und die Viskosität 180—160 sec beträgt (50%ig in Äthylglykolacetat).

##### Beispiel 3

Unter sonst gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 angegeben, werden 534 Gew.-Teile Phthalsäureanhydrid, 232 Gew.-Teile Adipinsäure, 51 Gew.-Teile Hexandiol-1,6; 261 Gew.-Teile Äthylenglykol, 18 Gew.-Teile Propylenglykol und 16 Gew.-Teile Glycerin bis zum Erreichen einer Säurezahl von 10—20 und einer Viskosität von 250—300 sec (50%ig in Äthylglykolacetat) umgesetzt.

##### Beispiel 4

1528 Gew.-Teile Phthalsäureanhydrid, 1004 Gew.-Teile

Adipinsäure, 1631 Gew.-Teile Bis-oxäthylbisphenol, 670 Gew.-Teile Äthylenglykol, 52 Gew.-Teile Propandiol-1,2 und 48 Gew.-Teile Glycerin werden unter den Bedingungen des Beispiels 1 bis zum Erreichen einer Säurezahl von 8—10 und 5 einer Viskosität von 230—280 sec (40%ig in Äthylglykolacetat, DIN-Becher) umgesetzt.

##### Beispiel 5

1480 Gew.-Teile Phthalsäureanhydrid, 630 Gew.-Teile Adipinsäure, 1820 Gew.-Teile Bis-oxäthylbisphenol, 425 Gew.-Teile Äthandiol und 159 Gew.-Teile Glycerin werden nach den Bedingungen des Beispiels 1 bis zu einer Säurezahl von 8—18 und einer Viskosität von 200 bis 250 sec (50%ig in Äthylglykolacetat, DIN-Becher) umgesetzt.

15

#### Modifizierung mit einem Polysiloxan

##### Beispiel 6

95 Gew.-Teile eines der Polyester nach Beispielen 1—5 werden mit 5 Gew.-Teilen eines handelsüblichen, methoxylgruppenhaltigen Trisiloxanharzes in einer Rührapparatur unter Durchleiten eines Stickstoffstromes 6 Std. lang bei 180 bis 200° C umgesetzt. Der modifizierte Polyester wird anschliessend 40—70%ig in einer Mischung aus Äthylglykol/aromatisches Lösungsmittel mit Siedebereich von 185—200° Celsius (Solvesso 150, Hersteller: Esso) = 9:1 gelöst.

##### Beispiel 7

300 Gew.-Teile eines der Polyester nach Beispielen 1—5 werden in einer Mischung aus 999 Gew.-Teilen Äthylglykolacetat und 666 Gew.-Teilen eines aromatischen Lösungsmittels mit einem Siedebereich von 185—200° C (Solvesso 150, Hersteller: Esso) nach Zusatz von 93 Gew.-Teilen eines methoxylgruppenhaltigen Trisiloxanharzes und 0,03 Gew.-Teilen Butyltitanat 6 Std. lang bei 120° C unter Einleitung 35 eines schwachen Stickstoffstromes gerührt und das modifizierte Produkt anschliessend abgefüllt.

#### Herstellung eines Weisslackes

Eines der Polysiloxan-modifizierten Polyesterharze wird 40 im Verhältnis 85:15 (bezogen auf Festharze) mit einem Benzoguanaminharz abgemischt und diese Mischung sodann auf einem Walzenstuhl mit Titandioxid im Verhältnis Bindemittel (als Festharz gerechnet):Pigment = 1:1,25 angerieben. Nach Zusatz von 0,2 % (als Feststoff gerechnet) des Morpholinsalzes der p-Toluolsulfonsäure werden mit dieser Mischung Tiefziehbleche von 8 mm Dicke derart beschichtet, 45 dass nach dem Einbrennen (3 min, 220° C) Weisslackfilme mit einer Trockenfilmschichtdicke von 5—25 µ entstehen.

#### Anwendungstechnische Prüfung der Weisslacke

| Nr. | Polyester des Beispiels Nr. | Siloxan-anteil % | Näpfchentest  | Sickenprüfung mm | Bleistift-härte | Sterilisation        |
|-----|-----------------------------|------------------|---------------|------------------|-----------------|----------------------|
| 1   | 1                           | 3                | tiefziehfähig | 0,70             | HB              | sterilisierbar       |
| 2   | 2                           | 5                | tiefziehfähig | 0,70             | HB              | sterilisierbar       |
| 3   | 3                           | 3                | tiefziehfähig |                  | HB              | sterilisierbar       |
| 4   | 1                           | 10               | tiefziehfähig |                  | HB              | sterilisierbar       |
| 5   | 4                           | 3                | tiefziehfähig | 0,90             | HB              | sterilisierbar       |
| 6   | 5                           | 3                | tiefziehfähig | 0,40             | HB              | sterilisierbar       |
| 7   | 3                           | 15               | tiefziehfähig |                  | HB              | nicht sterilisierbar |