

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
23. August 2018 (23.08.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2018/150038 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C09D 163/00 (2006.01) C09D 167/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/054089

(22) Internationales Anmeldedatum:  
20. Februar 2018 (20.02.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
17157015.3 20. Februar 2017 (20.02.2017) EP

(71) Anmelder: TIGER COATINGS GMBH & CO. KG  
[AT/AT]; Negrellstr. 36, 4600 Wels (AT).

(72) Erfinder: BRÜSTLE, Bernhard; Egg 17, 4871 Zipf (AT).  
SCHLAGER, Gerd; Schmidtgasse 26, 4600 Wels (AT).

(74) Anwalt: SONN & PARTNER PATENTANWÄLTE;  
Riemergasse 14, 1010 Wien (AT).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,

(54) Title: POWDER COATING COMPOSITION

(54) Bezeichnung: PULVERLACKZUSAMMENSETZUNG

(57) Abstract: The invention relates to a powder coating composition containing a binder combination. The binder combination comprises the following components: A) 15 to 70 wt.% of the binder of one or more amorphous carboxyl group-containing polyester resins, having an arithmetically averaged acid number of 50 to 100mg KOH/g, B) 20 to 50 wt.% of the binder of one or more epoxide group-containing polymers with an arithmetically averaged epoxide equivalent weight of 350 to 650 g/eq, preferably 400 to 650 g/eq, preferably based on bisphenol A and phenol novolak, C) 5 to 55 wt.% of the binder of one or more crystalline or semi-crystalline carboxyl group-containing polyester resins, having an arithmetically averaged acid number of 15 to 00 mg KOH/g, D) 0.5 to 6 wt.% (based on the entire formulation) of one or more catalysts (accelerants) for the crosslinking reaction(s), and optionally E) 0 to 10 wt.% (based on the entire formulation) of one or more components with reactive groups for the crosslinking reaction(s) with the carboxyl groups and/or epoxide groups of the components A), B), and C). The polyester resins according to A) and C) contain a sum of 15 to 75 wt.%, preferably 15 to 60 wt.% and particularly preferably 20 to 50 wt.%, based on the monomers used for the synthesis, of linear and unbranched aliphatic diols or the derivatives thereof and/or linear and unbranched aliphatic dicarboxylic acids or the derivatives thereof. The invention additionally relates to a method for producing such a powder coating composition and to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird eine Pulverlackzusammensetzung enthaltend eine Bindemittelkombination, wobei die Bindemittelkombination folgende Komponenten umfasst: A) 15 bis 70 Gew.-% der Bindemittel von einem oder mehreren amorphen, Carboxylgruppen enthaltenden Polyesterharzen, mit einer arithmetisch gemittelten Säurezahl von 50 bis 100 mg KOH/g, B) 20 bis 50 Gew.-% der Bindemittel von einem oder mehreren Epoxidgruppen enthaltenden Polymeren mit einem arithmetisch gemittelten Epoxid-Äquivalenzgewicht von 350 bis 650 g/eq, vorzugsweise von 400 bis 650 g/eq, bevorzugt basierend auf Bisphenol-A und Phenol-Novolak, C) 5 bis 55 Gew.-% der Bindemittel von einem oder mehreren kristallinen oder semikristallinen, Carboxylgruppen enthaltenden Polyesterharzen, mit einer arithmetisch gemittelten Säurezahl von 15 bis 00 mg KOH/g, D) 0,5 bis 6 Gew.-% (auf die Gesamtformulierung) von einem oder mehreren Katalysatoren (Beschleunigern) für die Vernetzungsreaktion(en) und gegebenenfalls E) 0 bis 10 Gew.-% (auf die Gesamtformulierung) von einem oder mehreren Komponenten mit reaktiven Gruppen für Vernetzungsreaktion(en) mit den Carboxylgruppen und/oder Epoxidgruppen der Komponenten A), B) und C), wobei die Polyesterharze gemäß A) und C) in Summe 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% bezogen auf die zur Synthese eingesetzten Monomere an linearen und unverzweigten aliphatischen Diolen oder deren Derivate und/oder linearen und unverzweigten aliphatischen Dicarbonsäuren oder deren Derivate enthalten. Weiters wird ein Verfahren zur Herstellung einer derartigen Pulverlackzusammensetzung sowie deren Verwendung beschrieben.

WO 2018/150038 A1

SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,  
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Erklärungen gemäß Regel 4.17:**

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)*

**Veröffentlicht:**

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)*

### Pulverlackzusammensetzung

Die vorliegende Erfindung betrifft Pulverlackssysteme, welche bei sehr niedrigen Einbrenntemperaturen ausgehärtet werden können und eine sehr gute Verformbarkeit aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Pulverlacke enthalten (semi)kristalline Komponenten und können zur Beschichtung verschiedenster Substrate eingesetzt werden. Insbesondere hitzeempfindliche Substrate, wie Holzwerkstoffe, können bei niedrigen Einbrenntemperaturen und kurzen Einbrennzeiten beschichtet werden um glatte oder strukturierte Pulverlackoberflächen mit guten mechanischen Eigenschaften zu erzielen. Aufgrund der verbesserten Eigenschaften, insbesondere der verbesserten Flexibilität und Verformbarkeit, können diese Pulverlacke einschichtig auf Holzwerkstoffen eingesetzt werden, bei geringem Risiko von Rissbildung verursacht durch Dimensionsschwankungen des Substrates. Die Erfindung umfasst Niedertemperatur-Pulverlacke, sowohl mit glatten als auch mit strukturierten Oberflächen und mit verschiedenen Glanzgraden von stumpfmatt bis hochglänzend.

Für die Beschichtung von hitzeempfindlichen Substraten werden üblicherweise beschleunigte Epoxy/Polyester Pulverlacke (Hybridpulverlacke) eingesetzt. Diese zeichnen sich durch niedrige Einbrenntemperaturen und eine im Vergleich zu reinen Epoxidharz-Pulverlacken deutlich bessere UV Beständigkeit aus.

In der vorliegenden Beschreibung ist mit hochreaktiven Pulverlacken beziehungsweise mit niedrigen Einbrenntemperaturen (Niedertemperatur- oder Low-Cure-Pulverlacke) gemeint, dass die Pulverlacke für die Beschichtung hitzeempfindlicher Substrate wie z.B. LDF/MDF/HDF Holzfaserverplatten oder von Spanplatten eingesetzt werden können. Die Härtungstemperaturen und Einbrennzeiten müssen so gering sein, dass keine wesentliche thermische Schädigung des Substrats und der Beschichtung auftritt. Als Stand der Technik werden Pulverlacke für hitzeempfindliche Substrate eingesetzt, welche innerhalb 3 min bis 5 min bei 135°C bis 150°C Substratoberflächentemperatur ausgehärtet werden können. Die in der vorliegenden Beschreibung geoffenbarten hochreaktiven Pulverlacke weisen bei diesen Einbrennbedingungen und gegebenenfalls auch bei noch niedrigeren Einbrennbedingungen von z.B. 2 min bis 5 min bei 130°C bis 140°C Substratoberflächentemperatur gute Eigenschaften auf, die für verschiedenste Anwendungen, wie etwa im Möbelbereich, erforderlich sind.

Die Lagerstabilität der Pulverlacke ist ein entscheidender Faktor für die Einsatzmöglichkeiten des Pulverlacks. Die Lagerstabilität wird im Rahmen der vorliegenden Beschreibung als ausreichend definiert, wenn nach zweiwöchiger Lagerung des Pulverlacks bei einer Umgebungstemperatur von 30°C keine Verschlechterung der Beschichtungsqualität des Pulverlackes auftritt. Bevorzugt tritt keine Verschlechterung der Eigenschaften des ausgehärteten Pulverlackfilms nach einer Lagerung von 4 Wochen bei 30°C auf. Es wird davon ausgegangen dass die Pulverlacke bei niedrigeren Lagertemperaturen, wie etwa unter 20°C, dann entsprechend lange lagerstabil sind, um für den

-2-

industriellen Einsatz geeignet zu sein. Die Qualität der Pulverlacke wurde im Rahmen der Lagerstabilitätsprüfungen vor allem anhand von Gelzeitmessungen in Anlehnung an ÖNORM EN ISO 8130-6 beurteilt. Die Gelzeitmessungen wurden bei einer Temperatur des Heizblocks von 130°C durchgeführt. Anders als in der Norm angegeben wurde die Zeitmessung sofort nach Überführen der Pulverlack-Probemenge in die Vertiefung im Heizblock gestartet und nicht erst nachdem das ganze Pulver geschmolzen ist. Traten bei Gelzeitmessungen vor und nach der Lagerung Unterschiede von mehr als 50 % in der Gelzeit auf, so wurde die Lagerstabilität als ungenügend interpretiert.

Zusätzlich ist von Pulverlacken eine sehr gute, gute oder zumindest akzeptable physikalische Lagerstabilität gefordert. Wenn der Pulverlack nach vierwöchiger Lagerung bei 30°C keine Verklumpungen aufweist wird die physikalische Lagerstabilität als sehr gut beurteilt. Wenn der Pulverlack nach zweiwöchiger Lagerung bei 30°C keine Verklumpung aufweist wird die physikalische Lagerstabilität als gut beurteilt. Wenn der Pulverlack nach einwöchiger Lagerung bei 30°C keine Verklumpung aufweist wird die physikalische Lagerstabilität als akzeptabel beurteilt und darunter wird die physikalische Lagerstabilität als nicht akzeptabel beurteilt.

Für die Aushärtung des Pulverlacks muss dieser in einem Ofen aufgeschmolzen werden und anschließend thermisch vernetzen. Für die thermische Vernetzung müssen zumindest die zuvor spezifizierten Einbrennbedingungen eingehalten werden. Das mit Pulverlack beschichtete Substrat ist daher für eine definierte Zeit den Härtungstemperaturen bzw. Einbrenntemperaturen des Pulverlacks ausgesetzt. Für das Aufschmelzen und Aushärten können verschiedene Ofentechnologien eingesetzt werden, wie etwa Konvektionsöfen, Infrarotöfen oder Kombinationen davon. Infrarotöfen sind aufgrund der schnelleren Erwärmung der Substratoberfläche bevorzugt. Dadurch wird eine vollständige Erwärmung des Substrats vermieden und es treten weniger Probleme mit thermischer Schädigung oder Ausgasungen vom Substrat auf.

Beschleunigte Hybridpulverlacke weisen üblicherweise keine ausreichenden mechanischen Eigenschaften bzw. Flexibilität und Verformbarkeit auf, um einschichtig auf Holzwerkstoffen, wie LDF/MDF/HDF Holzfaserverplatten oder Spanplatten, eingesetzt werden zu können. Aus diesem Grund wurden von verschiedenen Pulverlackherstellern Beschichtungssysteme entwickelt, die einen Zweischichtaufbau erfordern. Eine spezielle Pulverlackgrundierung (Primer) gewährleistet die mechanischen Eigenschaften und verhindert Rissbildung des Decklacks (Topcoat), welcher wiederum die geforderten Oberflächeneigenschaften gewährleistet.

Es besteht eine große Nachfrage nach Niedertemperaturpulverlacken, die nur einschichtig appliziert werden müssen und eine gute Rissbeständigkeit aufweisen, insbesondere seitens der Möbelindustrie und deren Zulieferern, wie z.B. MDF (Mitteldichte Faserplatte)-Pulverlackierer. Vorteile der einschichtigen Applikation sind vor allem in einem geringeren Anlageninvestment bzw. höheren möglichen Durchsatzraten bei gleicher Ofenkapazität und einer verminderten thermischen

Beanspruchung des Substrats zu sehen. Ein weiterer Vorteil ist, dass eine größere Auswahl an temperatursensiblen Substraten eingesetzt werden können. Bei der Primer Beschichtung können Holzwerkstoffe, wie etwa mitteldichte Faserplatten (MDF) austrocknen, wodurch die Leitfähigkeit des Substrats reduziert wird und Probleme bei der elektrostatischen Applikation des Decklacks auftreten können. Aus diesem Grund werden für die Zweischicht-Applikation bevorzugt spezielle MDF Platten mit verbesserter Leitfähigkeit eingesetzt (z.B. der MDF Typ „MBP-L“ der Firma Egger), welche allerdings einen höheren Preis aufweisen. Für Einschicht-Decklack Anwendungen ist es möglich, Standard MDF Platten einzusetzen, die kostengünstiger sind.

Neben den Einschicht-Decklacken sind vor allem Niedertemperaturpulverlacke gefragt, welche eine glatte Oberfläche aufweisen. Aufgrund der hohen Reaktivität ist es schwierig, mit Niedertemperaturpulverlacken glatte Beschichtungen zu erhalten, da für den Pulverlackverlauf und die Ausbildung einer glatten Oberfläche nur eine kurze Zeit nach dem Aufschmelzen zur Verfügung steht bevor die Härtingsreaktion einsetzt. Durch den Beginn der Vernetzung erhöht sich die Schmelzviskosität des Pulverlacks und es kann kein weiterer Verlauf mehr stattfinden. Daher weisen hochreaktive Pulverlacke meist eine sogenannte Orangenhaut-Oberfläche auf und werden bevorzugt als strukturierte Pulverlacke formuliert und eingesetzt. Die erfindungsgemäßen Pulverlackformulierungen ergeben eine deutlich glattere Oberfläche, da sie eine geringere Schmelzviskosität aufweisen. Dadurch sind ein besserer Verlauf in der Aufschmelzphase und glatte Formulierungen möglich.

Neben den genannten Anforderungen ist auch eine verbesserte UV Beständigkeit gegenüber Standard Epoxid/Polyester Hybridpulverlacken gefragt, welche aufgrund des enthaltenen Epoxidharzes in der Lichtecktheit stark limitiert sind. Bei diesen Pulverlacken kann nach mehreren Jahren Einsatz im Innenbereich eine Vergilbung auftreten. Durch Zugabe von Lichtstabilisatoren und Antioxidantien kann diese Vergilbung nicht verhindert werden und die Lichtecktheit kann dadurch nicht verbessert werden. In einer spezifisch adaptierten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Pulverlacke kann hier eine deutliche Verbesserung zum Stand der Technik erreicht werden.

Es wurden Dokumente veröffentlicht, in welchen Pulverlackformulierungen beschrieben sind, die eine Kombination von amorphen Polyesterharzen und (semi)kristallinen Polyesterharzen einsetzen und welche Carboxylgruppen aufweisen. Es wurden verschiedene Härter für die Vernetzung dieser Polyesterharze eingesetzt, wie epoxidfunktionelle Härter und Harze (z.B. Araldite PT910, BPA basierende Epoxidharze, GMA Acrylatharze, etc.) oder beta-Hydroxyalkylamid Verbindungen (z.B. Primid). Der Vorteil von Acrylatharzen gegenüber BPA basierenden Epoxidharzen liegt in einer besseren UV Beständigkeit, wodurch ein Einsatz im Außenbereich möglich ist. Für hochreaktive Pulverlacke können epoxidfunktionelle Acrylatharze allerdings nicht eingesetzt werden, da diese eine zu geringe Reaktivität aufweisen.

Die Pulverbeschichtung von Holzwerkstoffen, wie MDF, setzt sehr hohe Anforderungen an den Beschichtungsprozess. Unter anderem muss die Oberflächentemperatur auf allen Flächen und Kanten des dreidimensionalen Substrats sehr gut kontrolliert werden. Die Aushärtung muss an allen Kanten ausreichend sein, um die Pulverlackeigenschaften zu gewährleisten. Andererseits sollte die thermische Belastung so gering wie möglich gehalten werden um Schädigungen und Ausgasungen vom Substrat zu vermeiden oder gering zu halten. Aus diesem Grund werden die Niedertemperaturpulverlacke üblicherweise nur am unteren Limit des Einbrennfensters vernetzt, wodurch hohe Anforderungen an die Ofentechnologie und die Ofeneinstellungen gestellt sind, um die Temperaturen in einem sehr engen Bereich zu halten. Es wäre von großem Vorteil, wenn dieses Prozessfenster vergrößert werden könnte, ohne dass dadurch Qualitätsprobleme verursacht werden. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die in vorliegender Beschreibung geoffenbarten Pulverlacke robuster sind und bei geringfügiger Untervernetzung keinen so starken Abfall der mechanischen Eigenschaften (z.B. keine Riss-Bildung bei Verformung bzw. bei Prüfung in Anlehnung an IOS-TM-0022) aufweisen, wie bisher bekannte Niedertemperaturpulverlacke auf Basis eines sogenannten Hybrids aus Polyester- und Epoxidharz. Beschleunigte Hybridpulverlacke nach dem Stand der Technik weisen einen starken Abfall in den mechanischen Eigenschaften auf, wenn sie nicht vollständig ausgehärtet sind.

Beschichtete Holzwerkstoffe finden häufig Anwendung im Möbelbereich, wobei neben strukturierten Oberflächen vor allem glatte Oberflächen mit niedrigen Glanzgraden gefordert sind. Die glatten Oberflächen weisen meist einen Glanzgrad von weniger als 60 Glanzeinheiten (bei Messwinkel 60°) auf, bevorzugt von weniger als 50 Glanzeinheiten (bei Messwinkel 60°). Für die Herstellung lackierter Möbelteile werden großteils Nasslacke eingesetzt, da diese eine ausreichend glatte Oberfläche erzeugen können und auch niedrige Glanzgrade liefern. Die Anforderungen an den Pulverlack sind somit neben einer möglichst glatten Oberfläche auch ein möglichst niedriger Glanzgrad. Für Niedertemperaturpulverlacke sind allerdings keine Mattierungsmethoden bekannt, die bei den genannten niedrigen Einbrenntemperaturen von weniger als 150°C niedrige Glanzgrade von unter 50 Glanzeinheiten (bei 60° Messwinkel) ermöglichen. Durch Zugabe hoher Mengen an Mattierungswachsen können Glanzgrade von unter 50 Glanzeinheiten (bei Messwinkel 60°) erzeugt werden. Jedoch liefert diese Methode keine stabile Mattierung, da die Oberflächen aufpoliert werden können, wodurch sich der Glanzgrad auf über 50 Glanzeinheiten (bei Messwinkel 60°) erhöhen kann.

Seit mehr als zehn Jahren wird versucht, Niedertemperaturpulverlacke zu entwickeln, welche die oben genannten Anforderungen erfüllen. In der vorliegenden Beschreibung werden Pulverlackformulierungen geoffenbart, welche auf Basis einer sehr spezifischen Zusammensetzung überraschenderweise hochreaktiv und zugleich lagerstabil sind, als Einschichtpulverlack für hitzeempfindliche Substrate geeignet sind und auch glatte Oberflächen ermöglichen. Außerdem werden Formulierungen beschrieben, die eine verbesserte Lichteichtheit aufweisen. Der dadurch

erfindungsgemäß herstellbare Pulverlack ermöglicht somit ein Anwendungsspektrum, welches für bisherige Hybridpulverlacke auf Basis von Polyester- und Epoxidharz nach dem Stand der Technik nicht gegeben war.

Die WO 2004/041904 A1 beschreibt eine Pulverlackzusammensetzung, welche amorphe Polyesterharze und semi-kristalline Polyesterharze beinhaltet, zusammen mit "Polyphenoxy"-Harzen welche ein Epoxidequivalenzgewicht EEW von 150 bis 1500 g/eq aufweisen. Als „Polyphenoxy“ Harze werden Bisphenol-A basierende Epoxidharze und Phenol- oder Kresol-Epoxid-Novolake angegeben. In diesem Dokument sind keine hochreaktiven Pulverlacke beschrieben. Die angegebenen Bereiche für die Säurezahl des amorphen Polyesters und für das EEW der „Polyphenoxy“ Komponente sind für hochreaktive Pulverlacke nicht geeignet. Es werden keine Lösungen für die Beschleunigung von Niedertemperaturpulverlacken zur Erreichung der für die Beschichtung von hitzeempfindlichen Substraten notwendigen Einbrennbedingungen geoffenbart, unter Berücksichtigung einer ausreichenden Lagerstabilität des Pulverlacks.

Die DE 102006057837 A1 beschreibt eine Pulverlackzusammensetzung, welche sowohl (semi)kristallinen Polyester als auch amorphen Polyester beinhaltet und welche mittels eines Epoxidgruppen und/oder Hydroxyalkylamidgruppen enthaltenden Härter vernetzt werden. In diesem Dokument sind keine hochreaktiven Pulverlacke beschrieben.

Die US 6 184 311 B1 bzw. WO 91/14745 beschreiben eine Bindemittelzusammensetzung eines semi-kristallinen und eines amorphen Polyesterharzes, welche Carboxylgruppen aufweisen die mit Epoxidharzen oder anderen reaktiven Gruppen gehärtet werden können. Die beschriebenen Hybridpulverlacke sind aber keine hochreaktiven Pulverlacke. Die angegebenen Bereiche für Säurezahl des amorphen Polyesters, EEW des Epoxidharzes sowie Typ und Menge des Katalysators lassen keinen Rückschluss auf einen hochreaktiven Pulverlack zu. Bei den beanspruchten hohen Mengen an semi-kristallinem Polyester von bis zu 100 Gewichtsprozent der Polyesterharze, sind die Pulverlacke nicht mehr ausreichend lagerstabil entsprechend der in der vorliegenden Beschreibung angegebenen Definition.

Die US 6 660 398 B1 beschreibt wiederum die Kombination von semikristallinen Polyesterharzen mit amorphen Polyesterharzen. Der beanspruchte semikristalline Polyester besteht unter anderem aus 1,12-Dodecandisäure und hat laut Beschreibung eine bevorzugte Säurezahl von weniger als 30 mg KOH/g. Bei dem Pulverlack handelt es sich um keinen Hybridpulverlack und um keinen Niedertemperaturpulverlack. Als Härter werden Glycidylester wie TGIC und Araldite PT 910 sowie Hydroxyalkylamide wie Primid XL-552 angegeben.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde überraschenderweise festgestellt, dass hochreaktive Hybridpulverlacke basierend auf Epoxid- und Polyesterharzen durch Zugabe von – in einer bevorzugten Ausführungsform sehr speziellen - (semi)kristallinen Harzen hergestellt werden können, die sehr gute

mechanische Eigenschaften und Verformbarkeit aufweisen. Dadurch wird der Einsatz von Niedertemperaturpulverlacken für die einschichtige Beschichtung von Holzwerkstoffen ermöglicht. Außerdem ermöglicht die Zugabe der (semi)kristallinen Harze eine Herabsetzung der Schmelzviskosität, wodurch glattere Oberflächen für hochreaktive Pulverlacke erzielt werden können.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Pulverlackformulierung, die eine spezielle Bindemittelkombination beinhaltet, welche durch spezielle Katalysatoren beschleunigt wird um einen hochreaktiven Pulverlack zu erhalten. Das Bindemittel setzt sich aus zumindest drei Komponenten zusammen, einem amorphen Polyesterharz, einem (semi)kristallinen Polyesterharz und einem Epoxidharz. Die Polyesterharze weisen Carboxylgruppen auf, welche mit den Epoxidgruppen beim Einbrennvorgang reagieren, was einen chemisch vernetzten Pulverlackfilm zur Folge hat.

Der erfindungsgemäße Pulverlack enthält somit eine Bindemittelkombination, umfassend die folgenden Komponenten:

- A) 15 bis 70 Gew.-% der Bindemittel von einem oder mehreren amorphen, Carboxylgruppen enthaltenden Polyesterharzen, mit einer arithmetisch gemittelten Säurezahl\* von 50 bis 100 mg KOH/g,
- B) 20 bis 50 Gew.-% der Bindemittel von einem oder mehreren Epoxidgruppen enthaltenden Polymeren mit einem arithmetisch gemittelten Epoxid-Äquivalenzgewicht von 350 bis 650 g/eq, vorzugsweise von 400 bis 650 g/eq, bevorzugt basierend auf Bisphenol-A und Phenol-Novolak
- C) 5 bis 55 Gew.-% der Bindemittel von einem oder mehreren kristallinen oder semikristallinen, Carboxylgruppen enthaltenden Polyesterharzen, mit einer arithmetisch gemittelten Säurezahl von 15 bis 100 mg KOH/g,
- D) 0,5 bis 6 Gew.-% (auf die Gesamtformulierung) von einem oder mehreren Katalysatoren (Beschleunigern) für die Vernetzungsreaktion(en) und gegebenenfalls
- E) 0 bis 10 Gew.-% (auf die Gesamtformulierung) von einem oder mehreren Komponenten mit reaktiven Gruppen für Vernetzungsreaktion(en) mit den Carboxylgruppen und/oder Epoxidgruppen der Komponenten A), B) und C),

wobei die Polyesterharze gemäß A) und C) in Summe 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% bezogen auf die zur Synthese eingesetzten Monomere an linearen und unverzweigten aliphatischen Diolen oder deren Derivate und/oder linearen und unverzweigten aliphatischen Dicarbonsäuren oder deren Derivate enthalten. \*Die gemittelte Säurezahl berechnet sich aus den Säurezahlen der einzelnen Komponenten und deren Anteil, z.B. Komponente A) besteht aus 80 % Polyester mit Säurezahl von 80 mg KOH/g und 20% Polyester mit Säurezahl von 40 mg KOH/g. Die gemittelte Säurezahl von Komponente A) ist somit  $(0,8*80)+(0,2*40)=64+8=72$ .

Für den Fall, dass die Summe der oben angegebenen Anteile der einzelnen Komponenten A) bis D) sowie gegebenenfalls A) bis E) nicht 100 Gew.-% ergibt, gilt, dass der verbleibende Rest auf 100 Gew.-% durch im Stand der Technik für diesen Zweck bekannte und übliche Füllstoffe vorgesehen wird.

-7-

Es wurde festgestellt, dass durch Zugabe eines wie oben angegeben speziellen (semi)kristallinen Polyesterharzes mit einer gemittelten Säurezahl von 15 bis 100 mg KOH/g ein Hybrid-Pulverlack erhalten wird, welcher eine sehr gute Verformbarkeit aufweist. Es hat sich gleichzeitig gezeigt, dass durch die Zugabe dieser (semi)kristallinen Komponente die Reaktivität des Pulverlackes herabgesetzt wird, wodurch dieser nicht mehr ausreichend reaktiv ist für die Beschichtung temperatursensibler Substrate wie etwa MDF Holzfasertafeln. Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass bei Kombination der kristallinen Polyesterharze mit den wie oben angegeben sehr spezifischen Epoxidharzen mit einem engen Bereich für das Epoxidäquivalenzgewicht (EEW) von 350 bis 650 g/eq, vorzugsweise von 400 bis 650 g/eq, mit amorphen Polyesterharzen, die eine relativ hohe Säurezahl von 50 bis 100 mg KOH/g aufweisen, und mit speziellen Katalysatoren, die Reaktivität auf ein so hohes Niveau gehoben werden konnte, dass die Pulverlacke nach 3 min bis 5 min bei 135 °C bis 150°C (Substratoberflächentemperatur) und darüber ausgehärtet werden konnten. Es wurde somit erfindungsgemäß ein Pulverlack erhalten, der hochreaktiv ist, eine hohe Verformbarkeit aufweist und aufgrund der Vernetzungsdichte eine widerstandsfähige Lackoberfläche gewährleistet. Durch die Zugabe der (semi)kristallinen Komponente ist es möglich, Niedertemperaturpulverlacke herzustellen, die im Vergleich zu normalen Niedertemperaturpulverlacken eine deutlich glattere Oberfläche aufweisen. Durch die (semi)kristalline Komponente wird die Schmelzviskosität stark herabgesetzt, wodurch der Pulverlack beim Aufschmelzen besser verlaufen kann und ein für hochreaktive Pulverlacke typischer Orangenhauteffekt vermindert wird. Die Schmelzviskosität des Pulverlackes kann mittels eines Rheometers, wie dem „AR 2000ex“ von TA Instruments Ltd., bei einer bestimmten Aufheizrate gemessen werden. Bei diesen rheologischen Messungen kann anhand des Speichermoduls  $G'$  und des Verlustmoduls  $G''$  die komplexe Viskosität  $\eta^*$  ermittelt werden. Anhand des Minimums der komplexen Viskosität kann die Schmelzviskosität des Pulverlackes beurteilt werden (Fig. 1). Es hat sich gezeigt, dass für möglichst glatte Pulverlackoberflächen das Minimum der komplexen Viskosität bei Messung mittels Platte-Platte-Messgeometrie bei einer Aufheizrate von 5°C/min im Bereich von 300 bis 4000 Pa\*s liegen sollte, bevorzugt im Bereich 300 bis 2000 Pa\*s.

Vorzugsweise liegt das stöchiometrische Verhältnis der Carboxylgruppen von den Komponenten A) und C) zu den Epoxidgruppen von Komponente B) im Bereich von 0,3 bis 1,5, bevorzugt im Bereich von 0,8 bis 1,2 und besonders bevorzugt im Bereich von 0,9 bis 1,1. Wenn eine zusätzliche Komponente E eingesetzt wird, muss diese bei dem stöchiometrischen Verhältnis eingerechnet werden (zum Beispiel stehen bei Zugabe eines Polyamins, je nach Amin-Zahl, weniger Epoxidgruppen für die Reaktion mit den Carboxylgruppen zur Verfügung da diese auch mit den Amin-Gruppen reagieren). Während ein Übergewicht an Carboxylgruppen bei herkömmlichen Pulverlackformulierungen des Standes der Technik wenig Sinn macht, da diese nicht vernetzt werden, ist ein Epoxid-Übergewicht erfindungsgemäß günstig, da die Epoxidgruppen ja auch durch Homopolymerisation vernetzen können.

Günstig ist auch, wenn die linearen und unverzweigten aliphatischen Diole und/oder aliphatischen Dicarbonsäuren in den Polyesterharzen gemäß A) und C) in ihren Kohlenstoffketten keine Doppel- und/oder Dreifachbindungen enthalten. Überraschenderweise wurde festgestellt, dass diese ungesättigten Verbindungen einen negativen Einfluss auf die Verformbarkeit und somit auf die Wasserquelltestbeständigkeit der fertigen Pulverlackbeschichtung haben.

Bei hohem Anteil an (semi)kristallinen Harzen in der Formulierung können typischerweise Probleme in der Lagerstabilität des Pulverlackes auftreten. Durch die (semi)kristallinen Harze wird die Glasübergangstemperatur des Pulverlackes herabgesetzt, wodurch Probleme beim Pulverlackherstellprozess, bei der Lagerung und Transport sowie bei der Anwendung beim Beschichter auftreten können. Überraschenderweise zeigte die beanspruchte Pulverlackzusammensetzung eine nach dem in der vorliegenden Beschreibung angegebenen Parametern als ausreichend definierte Lagerstabilität. Die Lagerstabilität kann zusätzlich durch Zugabe von Antiblocking-Additiven wie zum Beispiel Amidwachsen (zum Beispiel Ceraflour 3910 oder Ceraflour 6721) verbessert werden.

Einen anderer Aspekt der Lagerstabilität sind chemische Vorreaktionen (Vernetzungsreaktionen), die bei stark beschleunigten Hybridpulverlacken bereits bei Raumtemperatur auftreten können. Für die erfindungsgemäß vorgesehenen Pulverlackformulierungen wurde darüber hinaus festgestellt, dass beim Einsatz spezieller Katalysatoren, welche ausreichend reaktiv sind, die Lagerstabilität des Pulverlackes jedenfalls gewährleistet wird.

Eine weitere Verbesserung der Lagerstabilität kann durch temporäres Lagern des fertigen Pulverlackes oder des Pulverlackgranulats (Extrudat welches noch nicht vermahlen wurde) bei einer bestimmten Temperatur (Tempern) erreicht werden. Die Lagerungstemperatur liegt dabei im Bereich von 25 bis 60°C, bevorzugt im Bereich 30 bis 45°C. Die Lagerungsdauer ist abhängig von der Lagerungstemperatur und liegt im Bereich von wenigen Minuten bei hoher Temperatur bis zu mehreren Tagen bei niedrigen Temperaturen. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein wird vermutet, dass durch diese Lagerung (Tempern) die Rekristallisation von Komponente C), welche bei der Extrusion zumindest teilweise aufgeschmolzen wird, beschleunigt wird, wodurch die Lagerstabilität weiter verbessert wird.

Die beanspruchten Pulverlacke werden bevorzugt als Einkomponenten-Pulverlacke nach dem Standard-Pulverlackherstellprozess hergestellt. Der Vorteil von Einkomponenten-Pulverlacken besteht darin, dass diese eine sehr homogene Zusammensetzung haben und einfacher und billiger herzustellen sind. Es ist allerdings auch möglich mit den beanspruchten Formulierungen einen Zweikomponenten-Pulverlack herzustellen. Bei dem Zweikomponenten-Pulverlack kann die Zusammensetzung der einzelnen Komponenten variieren. Es können verschiedene Zusammensetzungen an Bindemitteln (Harzen), Katalysatoren, Härtern, Additiven und Füllstoffen in den einzelnen Komponenten eingesetzt werden.

Komponente A:

Die erfindungsgemäß eingesetzten carboxylgruppenhaltigen amorphen Polyester (Komponente A) haben eine Säurezahl von 50 bis 100 mg KOH/g und bevorzugt einen Tg von 35 bis 80°C. Die Molmassen betragen bevorzugt 2000 bis 10000. Wie bereits ausgeführt enthalten die Polyesterharze gemäß A) und C) in Summe 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% bezogen auf die zur Synthese eingesetzten Monomere an linearen und unverzweigten aliphatischen Diolen oder deren Derivate und/oder linearen und unverzweigten aliphatischen Dicarbonsäuren oder deren Derivate.

Wenn sich Komponente A) aus mehreren unterschiedlichen amorphen Polyestern zusammensetzt, so muss wie weiter oben angegeben das arithmetische Mittel der amorphen Polyester eine Säurezahl von 50 bis 100 mg KOH/g ergeben.

Die eingesetzten Carboxylgruppen enthaltenden Polyester können durch Polykondensation geeigneter Di- und/oder Polycarbonsäuren, -estern und/oder Anhydriden und Di- und/oder Polyolen hergestellt werden. Wie unter WO2004041904 angegeben bestehen die Polycarbonsäuren bevorzugt zu 50 bis 100 Mol-% aus Terephthalsäure oder Isophthalsäure oder Mischungen davon und zu 50 bis 0 Mol-% aus anderen aliphatische, cycloaliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäuren. Bezogen auf die Polyol Bestandteile bestehen die amorphen Polyester bevorzugt aus 40 bis 100 Mol-% Neopentylglykol und 60 bis 0 Mol-% von anderen aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyolen. Es können auch verzweigte amorphe Polyester eingesetzt werden welche durch entsprechende Polycarbonsäuren und/oder Polyole hergestellt werden können. Beispiele für Polycarbonsäuren sowie von Polyolen finden sich unter EP1426423. Beispiele für Polycarbonsäuren sind somit Terephthal-, Isophthal-, Trimellit-, Pyromellit-, Tetrahydrophthal-, Hexahydrophthal-, Hexahydroterephthal-, Bernstein-, Adipin-, Kork-, Azelain-, Sebacin-, Phthal-, Glutar-, Di- und Tetrachlorphthal-, Endomethylen tetrahydrophthal-, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure beziehungsweise soweit zugänglich deren Ester oder Anhydride. Beispiele für Polyole sind wie unter EP1426423 angegeben Monoethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,4- und 2,3-Butylenglykol, Di- $\beta$ -hydroxyethylbutandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Decandiol, Dodecandiol, Neopentylglykol, Cyclohexandiol, 3(4),8(9)-Bis(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan (Digidol), Bis-(1,4-hydroxymethyl)-cyclohexan, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,2-Bis-[4-( $\beta$ -hydroxyethoxy)-phenyl]-propan, 2-Methyl-propandiol-1,3, 2-Methyl-pentandiol-1,5, 2,2,4(2,4,4)-Trimethylhexandiol-1,6, Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethyloläthan, Hexantriol-1,2,6, Butantriol-1,2,4, Tris-( $\beta$ -hydroxyethyl)-isocyanurat, Pentaerythrit, Mannit und Sorbit sowie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Polybutylenglykole, Xylenglykol und Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester. Bevorzugt werden bevorzugt Monoethylenglykol, Neopentylglykol, Digidol, Cyclohexandimethanol, Trimethylolpropan und Glycerin eingesetzt. Diese Beispiele für geeignete Carbonsäuren und Polyole finden sich auch in der US 20040236037 A1.

-10-

Amorphe Polyesterharze sind häufig eingesetzte Komponenten im Pulverlackbereich und sind unter anderem unter den Handelsnamen Crylcoat (z.B. Crylcoat E 04187, Crylcoat E 38051, Crylcoat 1620-0, Crylcoat 1557-5, Crylcoat 1572-0, Crylcoat 1660-0, Crylcoat 1506-6, Crylcoat 1551-2, Crylcoat 1553-9), Uralac (z.B. Uralac P 5267, Uralac P 5170, Uralac P 3250, Uralac P 4260, Uralac P 4127, Uralac P 5127), Sirales (z.B. Sirales PE 8210, Sirales PE 8231, Sirales PE 8212) und Reafree (z.B. Reafree 6818, Reafree 6809, Reafree 6877) bekannt.

#### Komponente B:

Als Epoxidharze (Komponente B) werden feste Epoxidharze mit einem EEW von 350 bis 650, vorzugsweise von 400 bis 650 g/eq, eingesetzt. Diese Harze haben bevorzugt einen Softening Point von 70 bis 120°C basierend auf den Herstellerangaben. Günstig ist auch, wenn 30 bis 100 Gew.-% von Komponente B aus einem hydrogenierten Epoxidharz bestehen. Eine derartige Ausführungsform ist insofern vorteilhaft als damit in der fertigen Pulverlackbeschichtung eine bessere UV-Beständigkeit und bessere Lichtechtheit erreicht wird.

Beispielsweise können die in der WO 2001/092367 beschriebenen Epoxidharze eingesetzt werden, welche auf Bisphenol-A („4-[2-(4-Hydroxyphenyl)propan-2-yl]phenol“) und Epichlorhydrin basieren, insbesondere die Diglycidylether von Bisphenol-A und höhere Additionsprodukte davon. Die Epoxidharze können auch auf Bisphenol-F („4,4'-Methylenbisphenol“) sowie hydrogeniertem Bisphenol-A („4,4'-Isopropylidenedicyclohexanol“) und Epichlorhydrin und höheren Additionsprodukten bestehen. Es können auch Epoxidharze eingesetzt werden, die durch Reaktion von Epichlorhydrin mit Novolak Harzen hergestellt werden. Novolakharze werden durch Kondensation von Phenolverbindungen mit Formaldehyd in Gegenwart von Säurekatalysatoren hergestellt. Bei den Phenolverbindungen handelt es sich entweder um Phenol, oder Verbindungen wie Kresole, Xylenole, Resorcin, Naphthole und dergleichen.

Beispiele für Epoxidharze sind kommerziell verfügbar unter den Namen D.E.R. von Dow Chemical/Olin (z.B. D.E.R. 662E, D.E.R. 671), Araldite von Huntsman Advanced Materials (z.B. Araldite GT 6248, Araldite GT 7071, Araldite GT 7072), Eposir von Sir Industriale (z.B. Eposir 7161, Eposir 7165, Eposir 7167 PG) oder von Kukdo Chemical (z.B. YD-012, KD-211E, KD-211G, KD-242GHF). In einer besonderen Ausformulierung der Erfindung werden bevorzugt Novolak modifizierte Epoxidharze mit einem EEW von 350 bis 650 g/eq eingesetzt, wie beispielsweise Araldite GT 7220 (Huntsman), Araldite GT 6259 (Huntsman), D.E.R. 642U (Dow), KD-211D (Kukdo) oder KD-211H (Kukdo). Es können auch Kombinationen von Epoxidharzen eingesetzt werden, wenn das arithmetische Mittel der Epoxidäquivalenzgewichte im Bereich von 350 (vorzugsweise 400) bis 650 g/eq liegen muss. Die EEW der einzelnen Epoxidharze können somit auch <350 (400) g/eq oder größer >650 g/eq betragen, solange über alle Epoxidharze gemittelt der EEW im Bereich von 350 (400) bis 650 h/eq liegt. Beispielsweise können Novolak Epoxidharze mit EEW <400 g/eq (z.B. Araldite ECN 1299, Araldite GY280, D.E.N. 438,

-11-

D.E.N. 439, Quatrex 1010,...) zugegeben werden, solange das gemittelte EEW der eingesetzten Epoxidharze nicht unter 350 (400) g/eq liegt. Es ist z.B. möglich, dass die Komponente B) aus 40 Gew.-% Araldite ECN 1299 (EEW 217 bis 244 g/eq) und 60 Gew.-% D.E.R. 671 (EEW 475 bis 550 g/eq) besteht. Das gemittelte EEW beträgt dabei  $399,7 \text{ g/eq}$  ( $0,4 \cdot 230,5 + 0,6 \cdot 512,5 = 399,7$ ).

In einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung werden hydrogenierte Epoxidharze, wie z.B. ST-5080 von Kukdo (EEW 550 bis 650 g/eq), alleine oder in Kombination mit zuvor genannten Epoxidharzen eingesetzt. Durch Einsatz von hydrogenierten Epoxidharzen kann die UV Beständigkeit des Pulverlacks und somit die Lichtehtigkeit der Beschichtung deutlich verbessert werden. Ein Nachteil ist allerdings in der geringeren Reaktivität der hydrogenierten Epoxidharze zu sehen. Daher werden die hydrogenierten Epoxidharze bevorzugt in Kombination mit den Novolak modifizierten Epoxidharzen eingesetzt, um die Einbrennbedingungen für hitzeempfindliche Substrate einhalten zu können.

#### Komponente C:

Als Komponente C) werden carboxylgruppenhaltige kristalline oder semikristalline Polyesterharze eingesetzt, die bevorzugt eine arithmetisch gemittelte Säurezahl von 15 bis 100 mg KOH/g aufweisen. Weiters können diese Polyesterharze vorzugsweise einen Schmelzpunkt bzw. einen Schmelzbereich von 60 bis 130°C und ebenfalls bevorzugt eine Viskosität von 0,1 bis 10 Pa\*s, bevorzugt 0,1 bis 1 Pa\*s, bei 130°C gemessen im Cone & Plate Verfahren (Brookfield CAP 2000+) aufweisen. Wie bereits ausgeführt enthalten die Polyesterharze gemäß A) und C) in Summe 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% bezogen auf die zur Synthese eingesetzten Monomere an linearen und unverzweigten aliphatischen Diolen oder deren Derivate und/oder linearen und unverzweigten aliphatischen Dicarbonsäuren oder deren Derivate. In einer bevorzugten Ausführungsform weisen diese Polyester darüber hinaus noch eine Schmelzenthalpie von 50 – 150 J/g auf. Ebenfalls bevorzugt wird, wenn die Polyesterharze gemäß C) einen Aromatengehalt von kleiner 50 Mol-%, bevorzugt kleiner 20 Mol-% und besonders bevorzugt kleiner 15 Mol-% aufweisen, jeweils bezogen auf die eingesetzten Monomere. Überraschenderweise wurde gefunden, dass bei einem höheren Gehalt an Aromaten in der Zusammensetzung die Flexibilität der hergestellten Pulverlackbeschichtung tendenziell abnimmt. Es können (semi)kristalline oder kristalline Polyester eingesetzt werden, welche aus Bestandteilen aufgebaut sind wie sie beispielsweise bei DE 102006057837 A1 angegebenen sind. Die Polyester C) basieren auf Polycarbonsäuren und Polyolen, wobei als Polycarbonsäuren bevorzugt lineare, aliphatische Dicarbonsäuren mit 2 bis 22 Methylengruppen und/oder Terephthalsäure/Isophthalsäure Mol-%eingesetzt werden. Als Polyole können unter anderem (cyclo)aliphatische Alkohole mit 2 bis 10 C-Atomen eingesetzt werden. Der Aromatengehalt von Komponente C) soll bevorzugt kleiner 50 Mol-%, besonders bevorzugt kleiner 20 mol % und ganz besonders bevorzugt kleiner 15 Mol-% betragen, bezogen auf die zur Harzsynthese eingesetzten Monomere. Bevorzugt werden (semi)kristalline oder kristalline Polyesterharze eingesetzt,

-12-

welche als Polycarbonsäure hauptsächlich Bernsteinsäure und/oder derer Anhydride oder Derivate und als Polyol - bevorzugt hauptsächlich - 1,4-Butandiol enthalten. Dabei ist besonders günstig, wenn als Polyol des Polyesterharzes gemäß C) über 50 Mol-%, bevorzugt über 75 Mol-% und besonders bevorzugt über 90 Mol-% 1,4-Butandiol und als Polycarbonsäure über 50 Mol-%, bevorzugt über 75 Mol-% und besonders bevorzugt über 90 Mol-% Bernsteinsäure und/oder derer Anhydride und/oder derer Derivate eingesetzt werden. Weiters ist günstig, wenn die Polyesterharze gemäß C) keine organozinnhaltigen Komponenten beinhalten.

#### Komponente D:

Als Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zwischen Carboxylgruppen und Epoxidgruppen sowie zur Epoxid-Homopolymerisation können beispielsweise die in der WO 2001/092367 A1 angegebenen Verbindungen eingesetzt werden, sofern bei ihrer Verwendung die unten genannten Gelzeiten für den hergestellten Pulverlack eingehalten werden. Vorzugsweise werden die Katalysatoren dabei in einer Menge von 0,5 bis 6 Gew.-% besonders bevorzugt von 0,8 bis 4 Gew.-%, am bevorzugtesten in einer Menge von 1,0 bis 3,0 Gew.-% (jeweils bezogen auf die Gesamtformulierung) eingesetzt. Bei den erfindungsgemäßen Konzentrationsangaben für den Katalysator bzw. bei der Komponente D handelt es sich immer um Aktivsubstanz.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind in der Pulverlack-Zusammensetzung als Katalysatoren (Komponente D) 0,1 bis 3,0 Gew.-% bezogen (auf die Gesamtformulierung) Imidazole enthalten.

Beispiele für besonders geeignete Katalysatoren sind Imidazole (wie z.B. „2-Methylimidazol“, „2-Ethylimidazol“, „Propylimidazole“, „2-Isopropylimidazol“, „2-Phenylimidazol“, „2-Undecylimidazol“, „2-Heptadecyl-imidazol“, „1-((2-Methyl-1H-imidazol-1-yl)methyl)naphthalen-2-ol“), Imidazoline (wie z.B. „2-Phenyl-2-imidazoline“), tertiäre Amine (wie z.B. „2,4,6-tri-(dimethylaminomethyl)phenol“, „N,N-Dimethyl-stearylamin“), Phosphoniumsalze (wie z.B. „Tetrabutylphosphoniumbromid“, „Butyltriphenylphosphoniumchlorid“, „Butyltriphenylphosphoniumbromid“, „Ethyltriphenylphosphoniumbromid“, Ammoniumverbindungen (wie z.B. „Benzyltrimethylammoniumbromid“, „Tetraethylammoniumbenzoat“, „Cholinchlorid“), Urone (wie z.B. „Fenuron“, „Diuron“, „Chlortoluron“, „TDI-Uron“), Guanidine (wie z.B. „Ortho-Tolylbiguanide“) und/oder Zinkverbindungen (wie z.B. „Zinkacetylacetonat“, „Zink 2-ethylhexylphosphat Salz“). Katalysatoren können auch in Form von Addukten (wie z.B. Imidazol-Addukte, Imidazoline-Addukte) eingesetzt werden. Die Katalysatoren (wie z.B. Imidazole, Imidazoline, Phosphoniumsalze) können bereits bei der Harzsynthese den Polyesterharzen hinzugesetzt werden.

Bevorzugt wird 2-Phenyl-2-imidazolin (z.B. „Eutomer B31“ von Eutec Chemical Co.) als Katalysator eingesetzt, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,3 bis 2,0 Gew.-% bezogen auf die Gesamtformulierung. Es können aber auch Kombinationen von diesem Katalysator mit ein oder mehreren der oben genannten Katalysatoren, bevorzugt mit Imidazolen (wie z.B. 2-Ethylimidazol) oder

Phosphoniumsalzen (wie z.B. Ethyltriphenylphosphoniumbromid) eingesetzt werden, um die erfindungsgemäßen hochreaktiven und gleichzeitig lagerstabilen Pulverlacke zu erhalten. Durch Kombinationen dieser Beschleunigertypen lassen sich gegebenenfalls stabilere Systeme erzielen, die erhöhte Lagerstabilität bei auftretenden Homogenitätsschwankungen in der Pulverlackproduktion aufweisen. Bei Kombinationen von Katalysatoren können die einzelnen Katalysatoren auch unterhalb des bevorzugten Bereichs von 0,5 Gew.% (bezogen auf die Gesamtformulierung) liegen. Günstig ist in diesem Zusammenhang, wenn als Katalysatoren (Komponente D) 0,1 bis 1,0 Gew.-% bezogen auf die Gesamtformulierung Phosphoniumsalze und/oder Ammoniumsalze enthalten sind, insbesondere bevorzugt Ethyl-triphenylphosphoniumbromid.

Im Zuge von Versuchen, die zu der vorliegenden Erfindung führten, wurde eine Reihe von Katalysatoren auf ihre Verwendbarkeit zusammen mit den Komponenten A, B, C und E der erfindungsgemäßen Bindemittelkombination zur Herstellung eines Pulverlacks untersucht. Dabei waren die bevorzugten Mengen der Katalysatoren wie folgt:

**Tabelle 1 – Katalysatoren für die Härtungsreaktion**

			bevorzugter Bereich [Gew.-% bezogen auf die Gesamtformulierung]	
Gruppe		MW	Min	Max
Imidazoline	2-Phenyl-2-imidazolin	146,19	1,0	2,0
Imidazole	2-Ethylimidazol	96,13	1,0	2,0
	2-Propylimidazol	110,16	2,0	3,5
	2-Phenylimidazol	144,17	3,0	4,0
	2-Undecylimidazol	222,37	4,0	5,0
	2-Heptadecylimidazol	306,53	5,0	6,0
	1-((2-Methyl-1H-imidazol-1-yl)-methyl)naphthalen-2-ol	238,28	4,0	6,0
quaternäre Phosphoniumsalze	Ethyltriphenylphosphoniumbromid	371,25	0,8	1,5
	Butyltriphenylphosphoniumchlorid	399,3	0,8	1,5
tertiäre Amine	2,4,6-tri-(dimethylaminomethyl)-phenol	265,39	2,5	3,5
	Stearyldimethylamin	297,56	4,0	6,0
Ammoniumsalze	Cholinchlorid	139,62	3,0	5,0
	Benzyltrimethylammoniumbromid	230,14	1,0	3,0
	Tetraethylammoniumbenzoat	251,36	0,8	2,5
	Triphenylphosphan	262,28	0,8	2,5

Weiters hat sich überraschend herausgestellt, dass es besonders günstig ist, wenn die Bindemittelzusammensetzung einschließlich der Katalysatoren gemäß D) keine organozinnhaltigen Komponenten beinhalten.

Komponente E:

Als zusätzliche Härter (Crosslinker) können gegebenenfalls Verbindungen eingesetzt werden, welche eine Funktionalität von  $\geq 2$  aufweisen und zum Beispiel Epoxy-, Carboxyl-, Anhydrid-, Amin-, Amid-, Hydroxyl-, und/oder Phenolgruppen aufweisen. In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Pulverlacks wurde überraschend gefunden, dass bei der optionalen Zugabe eines zusätzlichen hochreaktiven Härters (Crosslinkers), wie z.B. Polyaminen, glatte Niedertemperaturpulverlacke mit Glanzgraden im Bereich von 20 bis 50 Glanzeinheiten (Messwinkel  $60^\circ$ ) darstellbar sind.

Durch diese Polyamine und Polyamin-Addukte wie z.B. Aradur 835 (Huntsman Advanced Materials), Ancamine 2014AS/FG (Air Products) und Ancamine 2441 (Air Products) erfolgt eine zusätzliche Vernetzungsreaktion mit dem Pulverlackbindemittel, insbesondere dem enthaltenen Epoxidharz. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird vermutet, dass der Mattierungseffekt darauf beruht, dass verschiedene Härtungsreaktionen mit unterschiedlicher Reaktivität ablaufen. Es wird vermutet, dass die Amingruppen bereits bei niedrigeren Temperaturen mit den Epoxidgruppen reagieren als die Carboxylgruppen (der Polyesterharze) mit den Epoxidgruppen und/oder eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit aufweisen. Durch diese unterschiedlichen Härtungsreaktionen bildet sich vermutlich eine Rauigkeit an der Pulverlackoberfläche aus. Diese Rauigkeit, die zur Lichtbrechung und somit Mattierung führt, ist aber ausreichend niedrig, um nach gängigen Industriemaßstäben eine glatte Oberfläche zu erzeugen.

Günstig ist auch, wenn der erfindungsgemäße Pulverlack eine entsprechende Menge von einem oder mehreren Katalysatoren (Beschleunigern) für die Vernetzungsreaktion(en) enthält um eine Gelzeit von 50 bis 240 sec bei  $130^\circ\text{C}$ , bevorzugt 70 bis 200 sec bei  $130^\circ\text{C}$  und besonders bevorzugt 90 bis 160 sec bei  $130^\circ\text{C}$  vorzusehen, wobei die Gelzeitmessung in Anlehnung an ÖNORM EN ISO 8130-6 erfolgt und die Zeitmessung sofort nach Überführen der Pulverlack-Probemenge in die Vertiefung im Heizblock gestartet wird. In den vorgegebenen Gelzeitbereichen ist die Reaktivität des erfindungsgemäßen Pulverlacks optimal um einerseits eine gute Oberfläche und andererseits eine gute Aushärtung zu erreichen.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Pulverlackes wurde überraschend festgestellt, dass die Zugabe von Aminverbindungen wie z.B. Polyaminen zu einer erheblichen Verbesserung der Lagerstabilität des Pulverlackes führen kann.

In einer noch spezifischeren Ausformulierung dieser Erfindung kann der Pulverlack noch zusätzliche oder alternative Mattierungsmittel enthalten. Bei strukturierten Oberflächen erfolgt die Mattierung meist über die Zugabe von Strukturierungsmitteln (z.B. mikronisiertes Teflon oder mikronisierte PTFE-Wachs Blends). Die Mattierung kann aber auch durch Füllstoffe, Wachse, Acrylatharze oder die zuvor beschriebene Methode mit hochreaktiven Härtern (z.B. Polyamine) erfolgen.

-15-

Weitere Bestandteile der Pulverlackformulierung können Additive, Pigmente und Füllstoffe sein, wie sie an sich im Stand der Technik bekannt sind. Als Additive können, ohne Anspruch auf Vollständigkeit, Verlaufsmittel, Antikrateradditive, Strukturmittel, Entgasungsmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, (Tribo-)Ladungssteuerstoffe, Antiblocking Additive (z.B. Wachse zur Verbesserung der Lagerstabilität), Fluidisierungsmittel, Flammschutzmittel, IR-Absorber und Additive zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften (wie z.B. Härte, Abriebbeständigkeit, Kratzbeständigkeit, Chemikalienbeständigkeit, Überbeschichtbarkeit, Haftung, Oberflächenspannung, und Substratbenetzung) eingesetzt werden.

In einer besonderen Ausführungsform können die Komponenten C) und/oder D) durch Mischen und Extrusion mit einem oder mehreren der Bindemittel vorverteilt werden. Das Granulat von dieser Extrusion wird anschließend für die Pulverlackherstellung des Komplettansatzes verwendet. Durch dieses sogenannte Meltmixing können Pulverlackeigenschaften wie zum Beispiel Reaktivität und Lagerstabilität verbessert werden. Außerdem können sich Verbesserungen für den Pulverlackherstellprozess ergeben.

Die Vorteile der erfindungsgemäß vorgesehenen Pulverlackformulierungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Zur Verfügung gestellt wird ein hochreaktiver Pulverlack, welcher zumindest bei 3 min bis 5 min bei 130°C bis 150°C (Substratoberflächentemperatur) eingebrannt werden kann und dabei eine Beschichtung liefert, die stark verformbar ist und gute Oberflächeneigenschaften aufweist. Die erfindungsgemäß vorgesehenen Pulverlacke sind insbesondere geeignet für Einschicht-Decklackanwendungen auf Holzsubstraten, bei welchen aufgrund dimensionaler Schwankungen starke Verformungen auftreten können. Der erfindungsgemäße Pulverlack kann bei Raumtemperatur für mehrere Monate lagerstabil sein.
2. Der oben beschriebene Pulverlack ist geeignet zur Ausbildung einer glatten Oberfläche mit niedrigem Glanzgrad von 20 bis 50 Glanzeinheiten bei Messwinkel 60°.
3. Die oben beschriebenen Pulverlacke weisen eine zusätzlich verbesserte UV-Beständigkeit und Lichtechtheit durch Einsatz von hydrogenierten Epoxidharzen auf.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäße Pulverlackzusammensetzung für die Beschichtung von Substraten, insbesondere für die Beschichtung von temperaturempfindlichen Substraten aus Kunststoffen und Holzwerkstoffen, wie z.B. LDF, MDF, HDF, Spanplatten, OSB, BOF (Board of Frame), Sperrholz, Thermoholz, Vollholz und WPC) als Einschicht-Decklack oder nach vorhergehender Beschichtung mit einer Basislackierung verwendet werden kann. Bisher konnten Epoxy-Polyester Hybridpulverlacke nur als Zweischichtsysteme ausgeführt werden um die Anforderungen für

-16-

diese Substrate (z.B. Verformbarkeit und Beständigkeit im Wasserquelltest) zu erfüllen. Die Pulverlacke gemäß der vorliegenden Erfindung ermöglichen erstmals eine Einschichtenanwendung.

Günstig ist auch, wenn die erfindungsgemäße Pulverlackzusammensetzung für die Beschichtung von Substraten und anschließende Überbeschichtung mit einem Pulverlack und/oder Flüssiglack und/oder anderem Beschichtungsmittel wie Toner und Tinten verwendet wird.

Weiters ist schlussendlich günstig, wenn die erfindungsgemäße Pulverlackzusammensetzung für die Beschichtung von Holz oder Holz-basierenden Substraten wie LDF, MDF, HDF, Spanplatten, OSB, BOF (Board of Frame), Sperrholz, Thermoholz, Vollholz und WPC verwendet wird.

#### **Beispiele:**

Es wurden erfindungsgemäße Pulverlacke, welche die weiter unten angegebenen Komponenten enthalten, wie folgt hergestellt.

Die einzelnen Komponenten wurden eingewogen, mit einem Thermo Prism Pilot-3 Labormischer gemischt und anschließend wurde der Pulverlackansatz auf einem Theysohn TSK 20/24 Doppelschneckenextruder bei  $400 \text{ min}^{-1}$  und einem Drehmoment von 50-80 % extrudiert. Die Temperatureinstellung erfolgte bei den letzten beiden Zonen des Extruders auf  $80^\circ\text{C}$ .

Das extrudierte Material wurde zu Granulat zerkleinert und anschließend auf einer ACM-2L Prallsichtermühle von Hosokawa Alpine vermahlen. Die hergestellten erfindungsgemäßen Pulverlacke hatten eine mittlere Partikelgröße ( $d_{50}$ ) von 25 – 50  $\mu\text{m}$ .

Von den Pulverlacken wurde zur Prüfung der Reaktivität die Gelzeit in Anlehnung an ISO 8130-6 gemessen. Die Gelzeitmessungen wurden bei einer Temperatur des Heizblocks von  $130^\circ\text{C}$  durchgeführt. Anders als in der Norm angegeben wurde die Zeitmessung sofort nach Überführen der Pulverlack-Probemenge in die Vertiefung im Heizblock gestartet und nicht erst nachdem das ganze Pulver geschmolzen ist.

Mit den erfindungsgemäßen Pulverlacken wurden Aluminiumbleche (0,7 mm Stärke) mittels elektrostatischer Pulverapplikation beschichtet und 5 min bei  $160^\circ\text{C}$  im Umluftofen (elektrischer Umluftofen, Heraeus UT 12) eingebrannt. Es wurden Standard Pulverlackprüfungen, wie Schichtdicke nach ISO 2360, Glanzgrad nach ISO 2813, Erichsen Tiefungsprüfung nach ISO 1520 und Dornbiegeversuch nach ISO 1519, durchgeführt.

Die erfindungsgemäßen Pulverlacke wurden mittel elektrostatischer Applikation auch auf MDF Platten appliziert und anschließend in einem gaskatalytischen Infrarotofen der Firma Vulcan Catalytics ausgehärtet. Als MDF wurden die Typen „MB“ und „MBP-L“ der Firma Egger mit Plattendicken von 19 mm und 25 mm eingesetzt und 18 mm MDF Platten der Firma Sonae. Der Einbrennprozess im Infrarotofen bestand aus einer Aufheizphase von 60 bis 120 sec, in welcher die pulverbeschichtete MDF auf die Härtungstemperatur von  $130^\circ\text{C}$  bis  $150^\circ\text{C}$  gebracht wurde. Anschließend wurden die

-17-

Ofeneinstellungen angepasst, damit während der 3 min bis 5 min dauernden Härtung die Substratoberflächentemperatur im Bereich von 130°C bis 150°C konstant blieb.

Die mit den erfindungsgemäßen Pulverlacken beschichteten MDF Platten wurden vor allem für die Beurteilung der Rissbeständigkeit an den Kanten in Anlehnung an die IKEA Prüfnorm IOS-TM-0022 verwendet. Bei dieser Prüfung wird eine Topfbandbohrung mit Durchmesser 35 mm im Abstand von 5 mm zur Kante, 13 mm (bei 18 mm dicken MDF), 14 mm (bei 19 mm dicken MDF) oder 20 mm (bei 25 mm dicken MDF) tief gefräst. Diese Bohrung wird anschließend mit destilliertem Wasser aufgefüllt und für die Prüfdauer bei Raumtemperatur ( $20\pm 2^\circ\text{C}$ ) gelagert. Die Prüfungen wurden bevorzugt bei Raumtemperatur durchgeführt, um die Belastungen bei den tatsächlichen Einsatztemperaturen (z.B. von Möbelteilen) zu simulieren und nicht wie in der Prüfnorm angegeben bei ca.  $6^\circ\text{C}$ . Die Beurteilung der Rissbeständigkeit erfolgt anhand der Zeit die vergeht bis an der Kante oder auch im Bereich der Topfbandbohrung Risse auftreten (Fig. 2). Dabei ist günstig, wenn bei einer zumindest 80  $\mu\text{m}$  dicken Beschichtung von 19 mm dicken MDF-Platte der Wasserquelltest in Anlehnung an IKEA Prüfnorm IOS-TM-0022 für mehr als 12 Stunden ohne Risse bestanden wird, bevorzugt für 24 Stunden ohne Risse. Durch Einhalten dieser Anforderungen kann auf eine gute bis sehr gute Langzeitrissbeständigkeit für beschichtete Holzwerkstoffe geschlossen werden.

Auf den mit den erfindungsgemäßen Pulverlacken beschichteten MDF Mustern wurden auch der Glanzgrad ( $60^\circ$  MW) bei Messwinkel  $60^\circ$  bestimmt und die Aushärtung anhand der Chemikalienbeständigkeit mit Aceton oder Methylethylketon (MEK) bestimmt. Eine ausreichende Vernetzung ist gegeben, wenn bei Prüfung nach EN 12720 mit Aceton (oder MEK) bei einer Prüfdauer von 10 sec eine Beurteilung (nach EN12720) von zumindest 2 erreicht wird. Die Haftung zwischen Pulverlack und MDF wurde mittels Gitterschnittprüfung nach ISO 2409 getestet. Für eine ausreichende Haftung muss der Gitterschnitt Prüfwert Gt0 oder Gt1 betragen. Dies wurde für die nachfolgend angeführten Beispiele entsprechend des erfindungsgemäßen Pulverlacks erreicht.

Die Viskositätsmessungen der Harze im Rahmen dieser Erfindung wurden mit einem Brookfield CAP 2000+ Messgerät nach dem Cone & Plate Verfahren mit einer laut Hersteller für den jeweiligen Viskositätsbereich geeigneten Spindel (Cone) gemacht.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter dem Begriff „Aliphatengehalt“, sofern nicht anders spezifisch dargestellt, der Gesamtgehalt an linearen aliphatischen Dicarbonsäuren und linearen aliphatischen Diolen in den Komponente A) und C) bezogen auf die für die Synthese von Komponente A) und C) eingesetzten Monomere, verstanden.

Bei einzelnen Harzen angegebene Aliphatengehalte beziehen sich auf die bei der Synthese von diesen Harzen eingesetzten Monomere.

Beispiele A1-A6:



**Tabelle 3 - Prüfergebnisse der Beispiele A1) bis A6)**

<b>Prüfungen</b>	<b><u>A1</u></b>	<b><u>A2</u></b>	<b><u>A3</u></b>	<b><u>A4</u></b>	<b><u>A5</u></b>	<b><u>A6</u></b>
Gelzeit bei 130°C [sec]	159	299	266	265	262	299

Anhand der Beispiele A1 bis A6 kann festgestellt werden, dass nur Beispiel A1 mit einer Gelzeit von 159 Sekunden (gemessen bei 130°C) eine ausreichende Reaktivität aufweist. Die anderen Beispiele mit amorphen Polyesterharzen mit Säurezahlen kleiner 50 mg KOH/g und mit Epoxidharzen mit EEW größer 650 g/eq sind zu wenig reaktiv und können bei den beschriebenen Einbrennbedingungen nicht ausgehärtet werden.

Beispiele 1) bis 12):

In den nachfolgenden Beispielen werden Pulverlack beschrieben, welche die erfindungsgemäßen Anforderungen an Reaktivität, Verformbarkeit und Lagerstabilität erfüllen.

Die Pulverlacke bestehen aus folgenden Komponenten:

Polyester 1 wurde unter den zuvor angegebenen Beispielen A1) bis A6) bereits beschrieben. Araldite GT 7220 (von Huntsman) ist ein Epoxidharz basierend auf Bisphenol-A und Phenol-Novolak mit einem EEW von 518 bis 546 g/eq. Polyester 7 ist ein (semi)kristallines Polyesterharz, welches aus Bernsteinsäure und 1,4-Butandiol hergestellt wurde, mit einer Säurezahl von 28 bis 36 mg KOH/g, einer Viskosität von 0,1 bis 0,2 Pa\*s (gemessen bei 130°C mit Brookfield CAP 2000+ nach der Cone & Plate Messmethode) und einem Schmelzpunkt von 120,4°C (gemessen nach DSC, Schmelzpeak Maximum mit einer Aufheizrate von 20 K/min).

Eutomer B31 (von Eutec Chemical Co.) ist ein 2-Phenyl-2-imidazolin Katalysator.

Bei Polyester 2 handelt es sich um einen OH-funktionelle Polyester, der ca. 10 Gew.-% Ethyltriphenylphosphoniumbromid enthält. Die OH-Zahl von Polyester 2 ist im Bereich von 39 bis 49 mg KOH/g und die Viskosität beträgt 1,0 bis 2,5 Pa\*s (bei 200°C, Cone & Plate, Brookfield CAP 2000+). Polyester 2 besteht aus den wesentlichen Komponenten Terephthalsäure, Neopentylglykol, Monoethylenglykol und Isophthalsäure, wurde durch Schmelzpolymerisation bei einer Temperatur von bis zu 240°C hergestellt und anschließend mit ca. 10 % Ethyltriphenylphosphoniumbromid versetzt.

Reafree C4705-10 (Arkema) ist ein Katalysator-Masterbatch basierend auf einem COOH-funktionellen Polyester mit Säurezahl 30 bis 40 mg KOH/g, welcher ca. 10 Gew.-% Ethyltriphenylphosphoniumbromid enthält.

Modaflow P6000 und BYK-3900P werden als Antikrater- und Verlaufsmittel zugesetzt.

Deuteron AP 348 und Carbocure 8000 (von Lubrizol) werden vorzugsweise als Mattierungswachse zugesetzt.

-20-

Bei Ceridust 6721 handelt es sich um ein Polypropylen/Amid-Wachs, welches vorzugsweise aufgrund seiner „Anti-Blocking“-Eigenschaften zur Verbesserung der Lagerstabilität des Pulverlacks hinzugefügt wird.

Lanco TF 1778 wurde zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften, insbesondere der Kratzbeständigkeit, hinzugefügt.

**Tabelle 4 - Beispiele 1 bis 6 - Pulverlacke mit glatter Oberfläche**

<b>Komponente</b>	<b>Beispiel 1</b>	<b>Beispiel 2</b>	<b>Beispiel 3</b>	<b>Beispiel 4</b>	<b>Beispiel 5</b>	<b>Beispiel 6</b>
Polyester 1	31,7	31,7	26,5	28,7	32,7	32,6
Araldit GT 7220	24,3	24,3	21	22,3	25,5	25,9
Polyester 7	9	9	9	9	10	12
Eutomer B31	1	1		1	1	1,5
2 - Ethylimidazol			1			
Polyester 2	2			2,5	2,5	
Reafree C4705-10		2				
Modaflow P6000						1
BYK 3900 P	1	1	1	1		
Deuteron AP 348						2
Carbocure 8000					5	
Ceridust 6721					2	
Lanco TF 1778	1	1	1	1	1	
Ti-Select 6200						25
Tioxide TR81	16	16	20,5	14,5	20,3	
Portafill A 40	14	14	20	20		

**Tabelle 5 - Prüfwerte der Beispiele 1 bis 6**

<b>Prüfungen</b>	<b>Beispiel 1</b>	<b>Beispiel 2</b>	<b>Beispiel 3</b>	<b>Beispiel 4</b>	<b>Beispiel 5</b>	<b>Beispiel 6</b>
Gelzeit bei 130°C [sec]	140	134	152	159	180	154
<u>Aluminiumblech (5min 160°C)</u>						
Schichtdicke [µm]	49	65	60	75	75	80
Glanzgrad (60° MW)	70	69	59	59	69	66
Erichsentiefung	3,8	4,2	2,9	4,3	7	7,2

-21-

[mm]						
Dornbiegeversuch [mm]	7,1	7,1-8,9	17,4	n.b. (nicht bekannt)	n.b.	n.b.
<u>MDF-Muster (3min 150°C)</u>						
Schichtdicke [µm]	100-160	180	130-240	120	70-80	130
Glanzgrad (60° MW)	68-71	71	55	61	56-61	63
Wasserquelltest bei Raumtemperatur (25 °C, in Anlehnung an IOS-TM-0022)	keine Risse nach 48 h	keine Risse nach 48 h	keine Risse nach 48 h	keine Risse nach 24 h	keine Risse nach 48 h	keine Risse nach 48 h
<u>Lagerstabilität - nach Lagerung bei 30°C</u>						
Gelzeit (130°C) nach 14 Tagen [sec]	78	73	82	90	105	n.b.
Gelzeit (130°C) nach 30 Tagen [sec]	n.b.	n.b.	n.b.	80	98	n.b.

Beispiel 1) und 2)

Bei diesen Beispielen wurde eine Kombination von zwei Beschleunigern eingesetzt.

Bei Beispiel 1) wurde eine Gelzeit (bei 130°C) von 140 Sekunden gemessen, bei Beispiel 2) von 134 Sekunden. Beide Pulverlacke liefern bei Aushärtung von 3 min 150°C auf MDF eine sehr gute Verformbarkeit. Die Prüfung der Verformbarkeit auf MDF, in Anlehnung an IOS-TM-0022, wurde bei Raumtemperatur (25°C) für 48 Stunden ohne Risse bestanden. Die Lagerstabilität der beiden Pulverlacke ist als ausreichend einzustufen. Nach 14 Tagen Lagerung bei 30°C hat die Gelzeit von Beispiel 1) auf 78 Sekunden abgenommen (Abnahme um 44,3 %), bei Beispiel 2) auf 73 Sekunden (Abnahme um 41,5 %).

Beispiel 3)

Bei Beispiel 3) wurde nur 2-Ethylimidazol als Katalysator eingesetzt. Die Reaktivität war sehr hoch, mit einer Gelzeit (gemessen bei 130°C) von 152 Sekunden, wobei die Gelzeit nach 14 Tagen Lagerung (bei 30°C) um ca. 50 % abnahm. Die Lagerstabilität kann somit als ausreichend beurteilt werden. Bei Beispiel 3) wurde eine Mattierung auf einen Glanzgrad von 55 (60° MW) durch den hohen Anteil an Füllstoff (Portafill A 40) erreicht. Aufgrund des geringeren Bindemittelanteils betrug die Erichsentiefung nur 2,9 mm. Allerdings war die Verformbarkeit auf MDF sehr gut und die IOS-TM-0022 Prüfung wurde bei Raumtemperatur für 48 Stunden ohne Risse bestanden.

Beispiel 4)

Bei Beispiel 4) wurde die gleiche Kombination an Katalysatoren wie bei Beispiel 1) verwendet. Eine Mattierung erfolgte über den hohen Anteil an Portafill A 40. Die Abnahme der Gelzeit erfolgte nach

-22-

Lagerung bei 14 Tagen 30°C um ca. 43 % (Gelzeit bei 130°C nimmt auf 90 sec ab). Nach 30 Tagen bei 30°C nimmt die Gelzeit auf 80 sec ab, was eine Abnahme von ca. 50 % entspricht. Die Lagerstabilität kann als ausreichend bis gut beurteilt werden.

Auf dem MDF Muster wurde bei Schichtdicke 120 µm ein Glanzgrad von 61 (bei 60°) gemessen. DIE IOS-TM-0022 Prüfung wurde für 24 Stunden ohne Risse bestanden, was einer guten Verformbarkeit entspricht. Die Chemikalienbeständigkeit wurde bei 10 Sekunden MEK mit der Bewertung 2 (nach EN 12720) beurteilt.

#### Beispiel 5)

Bei Beispiel 5) erfolgt die Mattierung durch das Additiv „Carbocure 8000“ auf einen Glanzgrad von 69 (60° MW) auf Aluminiumblech und 56-61 (60° MW) auf dem MDF Muster. Die Gelzeit (130°C) wurde mit 180 Sekunden gemessen und der Pulverlack besteht die IOS-TM-0022 Prüfung für 48 Stunden ohne Risse. Die Gelzeit nimmt nach 14 Tagen bei 30°C auf ca. 105 Sekunden ab (Abnahme von ca. 42 %) und nach 30 Tagen bei 30°C auf 98 Sekunden (Abnahme von ca. 46 %). Die Lagerstabilität kann als gut beurteilt werden.

#### Beispiel 6)

Bei Beispiel 6) wurde nur 2-Phenyl-2-imidazolin als Katalysator eingesetzt. Die Verformbarkeit (Prüfung auf Kantenrisse) wurden nach der IKEA Prüfmethode IOS-TM-0022 durchgeführt, wobei die Lagerung bei Raumtemperatur (ca. 25°C) erfolgte. Der Test wurde ohne Kantenrisse nach 48 Stunden Quellzeit bestanden. Die Chemikalienbeständigkeit des Lackfilms wurde mittels Aceton nach EN 12720 geprüft. Bei einer Prüfzeit von 10 Sekunden wurde mit Aceton eine Bewertung von 2 (nach EN 12720) erzielt. Die Oberfläche des eingebrannten Pulverlacks von Beispiel 6 war glatt mit vernachlässigbarem Orangenhauteffekt. Der Glanzgrad war bei dem Aluminiumblech und dem MDF Muster im Bereich von 63-66 Glanzeinheiten (bei Messwinkel 60°).

#### Beispiel 7) und 8)

Bei Beispiel 7) und Beispiel 8) wurde durch Zugabe eines Polyamins eine glatte Oberfläche mit niedrigem Glanzgrad erhalten. Als Epoxidharz wurde D.E.R. 642U von Dow Chemicals eingesetzt, welches ein EEW von 520-560 g/eq aufweist. Als Komponente E wurde Aradur 835 (von Huntsman) eingesetzt, ein aliphatisches Polyamin-Addukt mit einer Aminzahl von 180-210 mg KOH/g. Durch die Zugabe des Aradur 835 wurde der Pulverlack mattiert. Als Katalysator wurde 2-Phenyl-2-imidazolin (Eutomer B31) eingesetzt.

**Tabelle 6 – Beispiele 7 und 8 – Pulverlacke mit glatter Oberfläche**

<u>Komponente</u>	<u>Beispiel 7</u>	<u>Beispiel 8</u>
Polyester 1	27,8	22,4
D.E.R. 642U	29,5	27,6

-23-

Polyester 7	10	10
Eutomer B31	1,2	1
Aradur 835	4,1	5
Modaflow P6000	1	
BYK 3900 P		1
Lanco TF 1778	0,8	1
Pigmente	0,06	
Ti-Select 6200	22,4	
Tioxide TR81		15
Portafill A 40		17
Omyacarb 1-SV	3,14	

Tabelle 7 - Prüfwerte der Beispiele 7 und 8

Prüfungen	<u>Beispiel 7</u>	<u>Beispiel 8</u>
Gelzeit bei 130°C [sec]	190	166
<u>Aluminiumblech (5min 160°C)</u>		
Schichtdicke [µm]	98	85
Glanzgrad (60° MW)	48	23
Erichsentiefung [mm]	n.b.	4,4
<u>MDF-Muster (3min 150°C)</u>		
Schichtdicke [µm]	n.b.	240
Glanzgrad (60° MW)	n.b.	23
Wasserquelltest bei Raumtemperatur (25 °C, in Anlehnung an IOS-TM-0022)	n.b.	keine Risse nach 8 h
<u>Lagerstabilität - nach Lagerung bei 30°C</u>		
Gelzeit (130°C) nach 14 Tagen [sec]	n.b.	150

Bei Beispiel 7) wurde eine glatte Oberfläche mit Glanzgrad 48 (60° MW) auf Aluminiumblech erhalten. Bei Beispiel 8) konnte der Glanzgrad auf 23 (60° MW) reduziert werden.

#### Beispiele 9) bis 12)

Bei den Beispielen 9) bis 12) wurden Kombinationen von Epoxidharzen eingesetzt. Die Formulierungen enthalten jeweils „Araldit ECN 1299“, welches ein EEW von 217-244 g/eq aufweist, und

jeweils ein weiteres Epoxidharz. D.E.R. 671 hat ein EEW von 475-550 g/eq, D.E.R. 662E hat ein EEW von 590-630 g/eq und D.E.R. 692 hat ein EEW von 660-720 g/eq.

**Tabelle 8 - Beispiele mit Kombinationen von Epoxidharzen**

<b>Komponente</b>	<b>Beispiel 9</b>	<b>Beispiel 10</b>	<b>Beispiel 11</b>	<b>Beispiel 12</b>
Polyester 1	36,90	36,70	35,80	35,00
Polyester 7	10,00	10,00	10,00	10,00
Araldit ECN 1299	7,50	7,50	7,50	7,50
D.E.R. 671	10,60			
D.E.R. 642U		10,80		
D.E.R. 662E			11,70	
D.E.R. 692				12,50
Eutomer B31	1,00	1,00	1,00	1,00
LANCO WAX TF 1778	1,00	1,00	1,00	1,00
BYK 3900 P	1,00	1,00	1,00	1,00
Tioxide TR81	32,00	32,00	32,00	32,00

Bei den Beispielen 9) bis 12) wurden die Anforderungen der Reaktivität erfüllt. Die Lagerstabilität ist bei den Beispielen 9), 11) und 12) gut. Beispiel 10), welches eine sehr niedrige Gelzeit mit 127 Sekunden aufweist, zeigt einen Abfall von ca. 50% in der Gelzeit. Die Verformbarkeit wurde bei den Beispielen 9), 10) und 11) anhand der IOS-TM-0022 Prüfung auf MDF getestet und als gut bis sehr gut beurteilt.

**Tabelle 9- Prüfergebnisse der Beispiele 9 bis 12**

<b>Prüfungen</b>	<b>Beispiel 9</b>	<b>Beispiel 10</b>	<b>Beispiel 11</b>	<b>Beispiel 12</b>
Gelzeit bei 130°C [sec]	141	127	152	157
<u>Aluminiumblech ( 5min 160°C)</u>				
Schichtdicke [µm]	70	95	115	85
Glanzgrad (60° Messwinkel)	82,9	90	90	89
Erichsentiefung [mm]	4,4	6,1	6,6	6,5
<u>MDF-Muster (3min 150°C)</u>				
Schichtdicke [µm]	90-130	85-140	65-90	n.b.
Glanzgrad (60° Messwinkel))	69-72	79-80	54-55	n.b.
Wasserquelltest bei Raumtemperatur (25°C, in Anlehnung an IOS-TM-0022)	keine Risse nach 48 h	keine Risse nach 48 h	keine Risse nach 8 h	n.b.
<u>Lagerstabilität - nach Lagerung bei 30°C</u>				

	-25-			
Gelzeit (130°C) nach 14 Tagen [sec]	71	64	92	93

Beispiele 13) bis 19)

Bei den Beispielen 13) bis 19) wurden verschiedene Polyesterharze als Komponente A) und C) getestet. Diese Polyester unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung und weisen unterschiedliche Gehalte an linearen, aliphatischen Dicarbonsäuren und linearen, aliphatischen Diolen auf. Der Gesamtgehalt an linearen aliphatischen Dicarbonsäuren und linearen aliphatischen Diolen in den Komponente A) und C) bezogen auf die für die Synthese von Komponente A) und C) eingesetzten Monomere, wird nachfolgend als Aliphatengehalt bezeichnet.

Als Komponente A) wurde der Polyester 1, welcher aus 7,02 % Aliphaten besteht und Polyester 3, welcher einen Aliphatengehalt von 1,1% aufweist, getestet. Polyester 3 ist ähnlich wie Polyester 1 hergestellt, aber mit Isophthalsäure anstelle von Trimellitsäureanhydrid und Terephthalsäure. Die Säurezahl von Polyester 3 beträgt 50-55 mg KOH/g und die Viskosität beträgt 3,0 bis 4,5 Pa\*s (gemessen bei 200°C mit Brookfield CAP 2000+ nach der Cone & Plate Messmethode).

Als Komponente C) wurden die (semi)kristallinen Polyester 4, Polyester 5, Polyester 6 und Polyester 7 getestet.

- Polyester 4 wurde aus Bernsteinsäure, Terephthalsäure, Adipinsäure und 1,6-Hexandiol hergestellt und weist einen Aliphatengehalt von 66,4 Gew.-% auf. Polyester 4 hat eine Säurezahl von 27,5 mg KOH/g, eine Viskosität von 1,6 bis 3,5 Pa\*s (gemessen bei 160°C mit Brookfield CAP 2000+ nach der Cone & Plate Messmethode) und einen Schmelzpunkt von 89,9 °C (gemessen nach DSC, Schmelzpeak Maximum mit einer Aufheizrate von 20 K/min).
- Polyester 5 wurde aus Bernsteinsäure, 1,4-Butandiol und Terephthalsäure hergestellt und weist einen Aliphatengehalt von 88,1 Gew.-% auf. Polyester 5 hat eine Säurezahl von 67,6 mg KOH/g, eine Viskosität von 0,1 bis 0,27 Pa\*s (gemessen bei 130°C mit Brookfield CAP 2000+ nach der Cone & Plate Messmethode) und einen Schmelzpunkt von 97,3 °C (gemessen nach DSC, Schmelzpeak Maximum mit einer Aufheizrate von 20 K/min).
- Polyester 6 wurde aus Dodecandisäure, 1,4-Butandiol und Trimellitsäureanhydrid hergestellt und weist einen Aliphatengehalt von 89,1 Gew.-% auf. Polyester 6 hat eine Säurezahl von 75,4 mg KOH/g, eine Viskosität von 0,29 Pa\*s (gemessen bei 160°C mit Brookfield CAP 2000+ nach der Cone & Plate Messmethode) und einen Schmelzpunkt von 69,9 °C (gemessen nach DSC, Schmelzpeak Maximum mit einer Aufheizrate von 20 K/min).
- Polyester 7 wurde aus Bernsteinsäure und 1,4-Butandiol hergestellt und weist einen Aliphatengehalt von 100 Gew.-% auf. Polyester 7 hat eine Säurezahl von 28 bis 36 mg KOH/g, eine Viskosität von 0,1 bis 0,2 Pa\*s (gemessen bei 130°C mit Brookfield CAP 2000+ nach der

-26-

Cone & Plate Messmethode) und einen Schmelzpunkt von 120,4 °C (gemessen nach DSC, Schmelzpeak Maximum mit einer Aufheizrate von 20 K/min).

- Polyester 8 wurde aus Terephthalsäure, Adipinsäure und 1,6 Hexandiol hergestellt und weist einen Aliphatengehalt von 48,5 Gew.-% auf. Polyester 8 hat eine Säurezahl von 29,1 mg KOH/g, eine Viskosität von 3 bis 4,5 Pa\*s (gemessen bei 160°C mit Brookfield CAP 2000+ nach der Cone & Plate Messmethode) und einen Schmelzpunkt von 126,1 °C (gemessen nach DSC, Schmelzpeak Maximum mit einer Aufheizrate von 20 K/min).

Tabelle 10 - Beispiele 13) bis 19)

Komponente	Beispiel 13	Beispiel 14	Beispiel 15	Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18	Beispiel 19
Polyester 1	33,8	33,8	32,2			32,9	30,5
Polyester 3				35,4	34,6		
D.E.R. 642U	24,7	24,7	26,3	21,6	21,4	24,6	26
Polyester 4		6					
Polyester 5							8
Polyester 6			6				
Polyester 7				9	10	7	
Polyester 8	6						
Eutomer B31	1	1	1	1,5	1,8	1,2	1,3
BYK 3900 P	1	1	1	1	1	1	1
Lanco TF 1778	1	1	1	1	1	1	1
Tioxide TR81	30	30	30	30	30	30	30
Portafill A 40	2,5	2,5	2,5	0,5	0,2	2,3	2,2

Tabelle 11 - Prüfergebnisse der Beispiele 13) bis 19)

	Beispiel 13	Beispiel 14	Beispiel 15	Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18	Beispiel 19
Aliphatengehalt bezogen auf A) und C)	13,3%	16,0%	19,9%	21,2%	23,3%	23,3%	23,9%
<b>Prüfungen</b>							
Gelzeit bei 130°C [sec]	122	127	144	193	157	138	117
<b>MDF-Muster (4min 150°C)</b>							
Schichtdicke [µm]	160	160	170	130	160	150	130

-27-

Wasserquelltest bei Raumtemperatur (25 °C, in Anlehnung an IOS-TM-0022)	Risse nach 4 h	>12 h	>12 h	>12 h	>12 h	>12 h	>12 h
---	----------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Überraschenderweise hat sich gezeigt dass die geforderte Beständigkeit im Wasserquelltest nur ab einem bestimmten Aliphatengehalt erreicht wird. Anhand der Beispiele 13) bis 19) kann gezeigt werden, dass der Aliphatengehalt mindestens 15 Gew.-% betragen muss um den Wasserquelltest für mehr als 12 Stunden zu bestehen.

#### Beispiele 20) bis 26)

Bei den Beispielen 20) bis 26) wurden größere Mengen an Komponente C) eingesetzt und dadurch auch ein höherer Gehalt an linearen aliphatischen Dicarbonsäuren und linearen aliphatischen Diolen, bezogen auf die insgesamt eingesetzten Polyesterharze. Der Aliphatengehalt lag bei den Beispielen 20) bis 26) im Bereich von 42,5 bis 76,1 Gew.-%.

**Tabelle 12 - Beispiele 20) bis 26)**

<u>Komponente</u>	<u>Beispiel 20</u>	<u>Beispiel 21</u>	<u>Beispiel 22</u>	<u>Beispiel 23</u>	<u>Beispiel 24</u>	<u>Beispiel 25</u>	<u>Beispiel 26</u>
Polyester 1	25,9	24,4	21,6	23,7	19,8	16	12,1
D.E.R. 642U	22,6	22,1	26,9	22,3	21,2	20	18,9
Sirales PE 5900	16	18	16	20	25	30	35
Aradur 835			4				
Eutomer B31	1,5	1,5	1,8	1,5	1,5	2,5	2,5
BYK 3900 P	1	1	1	1	1	1	1
Lanco TF 1778	1	1	1	1	1	1	1
Tioxide TR81	30	30	27,7	30	30	29,5	29,5
Portafill A 40	2	2		0,5	0,5		

Bei den Versuchen 20) bis 26) konnten die Anforderungen an die Reaktivität und die Rissbeständigkeit erfüllt werden. Die Lagerstabilität nimmt überraschenderweise ab einem Aliphatengehalt von 50 Gew.% ab, kann bei einem Aliphatengehalt von 60 bis 75 Gew.% noch als akzeptabel beurteilt werden und ist ab einem Aliphatengehalt von 75 Gew.% nicht mehr akzeptabel.

**Tabelle 13 - Prüfergebnisse der Beispiele 20) bis 26)**

	<u>Beispiel 20</u>	<u>Beispiel 21</u>	<u>Beispiel 22</u>	<u>Beispiel 23</u>	<u>Beispiel 24</u>	<u>Beispiel 25</u>	<u>Beispiel 26</u>
-							

-28-

Aliphatengehalt bezogen auf A) und C)	42,5%	46,5%	46,6%	49,6%	58,9%	67,7%	76,1%
<b>Prüfungen</b>	-	-	-	-	-	-	-
Gelzeit bei 130°C [sec]	163	150	180	170	192	185	197
<b>MDF-Muster (4min 150°C)</b>	-	-	-	-	-	-	-
Schichtdicke [µm]	170	150	160	180	180	170	160
Wasserquelltest bei Raumtemperatur (25 °C, in Anlehnung an IOS-TM-0022)	>12 h	>12 h	>12 h	>12 h	>12 h	>12 h	>12 h
Physikalische Lagerstabilität	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	gut	akzeptable 	nicht akzeptable 

Beispiele 27) bis 28)

In den Beispielen 27) und 28) wird der Einfluss von speziellen aminhaltigen Härtern als Komponente E) auf die Lagerstabilität gezeigt. Die getesteten Komponenten E), Aradur 835 und Ancamine 2014AS (Air Products) enthalten jeweils Polyaminverbindungen.

**Tabelle 14 - Beispiele 27) und 28)**

<b>Komponente</b>	<b>Beispiel 27</b>	<b>Beispiel 28</b>
Polyester 1	26	26
D.E.R. 642U	25,5	25,5
Polyester 7	9	9
Aradur 835	3	
Ancamine 2014AS		3
Eutomer B31	1,5	1,8
BYK 3900 P	1	1
Lanco TF 1778	1	1
Tioxide TR81	25	25
Portafill A 40	8	7,7

Wie aus den Beispielen 1) bis 6) und 9) bis 12) ersichtlich, ergibt sich nach zweiwöchiger Lagerung bei 30°C eine Gelzeitreduktion von etwa 40 bis 50%. Diese Pulverlacke erfüllen die Anforderungen einer maximal 50%igen Gelzeit-Reduktion nach zweiwöchiger Lagerung bei 30°C und können grundsätzlich verarbeitet werden, erfordern aber gegebenenfalls eine gekühlte Lagerung und einen gekühlten Transport um eine ausreichende Lagerdauer zu erhalten.

-29-

In einer besonderen Ausführung der Erfindung wurde überraschend festgestellt, dass die Zugabe von speziellen Härtern welche Aminverbindungen enthalten, zu einer erhebliche Verbesserung der Lagerstabilität führt. Wie anhand der Beispiele 8), 27) und 28) zu sehen ist, kann durch Zugabe von dieser Härter als Komponente E), der Gelzeitabfall des Pulverlackes nach zweiwöchiger Lagerung bei 30°C auf etwa 10 bis 35% reduziert werden.

**Tabelle 15 - Prüfergebnisse der Beispiele 27) und 28)**

	<b><u>Beispiel 27</u></b>	<b><u>Beispiel 28</u></b>
-		
Aliphatengehalt bezogen auf A) und C)	30,93%	30,93%
<b><u>Prüfungen</u></b>		
Gelzeit bei 130°C [sec]	171	188
<b><u>Lagerstabilität - nach Lagerung bei 30°C</u></b>		
Gelzeit (130°C) nach 14 Tagen [sec]	120	124

**Patentansprüche:**

1. Pulverlackzusammensetzungen enthaltend eine Bindemittelkombination, dadurch gekennzeichnet, dass die Bindemittelkombination folgende Komponenten umfasst:

A) 15 bis 70 Gew.-% der Bindemittel von einem oder mehreren amorphen, Carboxylgruppen enthaltenden Polyesterharzen, mit einer arithmetisch gemittelten Säurezahl von 50 bis 100 mg KOH/g,

B) 20 bis 50 Gew.-% der Bindemittel von einem oder mehreren Epoxidgruppen enthaltenden Polymeren mit einem arithmetisch gemittelten Epoxid-Äquivalenzgewicht von 350 bis 650 g/eq, vorzugsweise von 400 bis 650 g/eq, bevorzugt basierend auf Bisphenol-A und Phenol-Novolak,

C) 5 bis 55 Gew.-% der Bindemittel von einem oder mehreren kristallinen oder semikristallinen, Carboxylgruppen enthaltenden Polyesterharzen, vorzugsweise mit einer arithmetisch gemittelten Säurezahl von 15 bis 100 mg KOH/g,

D) 0,5 bis 6 Gew.-% (auf die Gesamtformulierung) von einem oder mehreren Katalysatoren (Beschleunigern) für die Vernetzungsreaktion(en) und gegebenenfalls

E) 0 bis 10 Gew.-% (auf die Gesamtformulierung) von einem oder mehreren Komponenten mit reaktiven Gruppen für Vernetzungsreaktion(en) mit den Carboxylgruppen und/oder Epoxidgruppen der Komponenten A), B) und C)

wobei die Polyesterharze gemäß A) und C) in Summe 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% bezogen auf die zur Synthese eingesetzten Monomere an linearen und unverzweigten aliphatischen Diolen oder deren Derivate und/oder linearen und unverzweigten aliphatischen Dicarbonsäuren oder deren Derivate enthalten.

2. Pulverlackzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyesterharz gemäß C) einen Schmelzpunkt bzw. -bereich von 60 bis 130°C aufweist.

3. Pulverlackzusammensetzung nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyesterharz gemäß A) einen Tg von 35 bis 80°C bevorzugt von 50 bis 70°C aufweist.

4. Pulverlackzusammensetzung nach den vorangegangenen Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass die linearen und unverzweigten aliphatischen Diole und/oder aliphatischen Dicarbonsäuren in ihren Kohlenstoffketten keine Doppel- und/oder Dreifachbindungen enthalten.

5. Pulverlackzusammensetzung nach den vorangegangenen Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyesterharze gemäß C) einen Aromatengehalt von kleiner 50 Mol-%, bevorzugt kleiner 20 Mol-% und besonders bevorzugt kleiner 15 Mol-% aufweist, bezogen auf die eingesetzten Monomere.

6. Pulverlackzusammensetzung nach den vorangegangenen Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyesterharze gemäß C) eine Viskosität von 0,01 bis 10 Pa\*s, bevorzugt 0,1 bis 1 Pa\*s bei 130°C aufweisen, gemessen im Cone & Plate Verfahren.

7. Pulverlackzusammensetzung nach den vorangegangenen Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass die Bindemittelzusammensetzung und die Katalysatoren gemäß D) keine organozinnhaltigen Komponenten beinhalten.
8. Pulverlackzusammensetzung nach den vorangegangenen Ansprüchen, welcher eine entsprechende Menge von einem oder mehreren Katalysatoren (Beschleunigern) für die Vernetzungsreaktion(en) enthält um eine Gelzeit von 50 bis 240 sec bei 130°C, bevorzugt 70 bis 200 sec bei 130°C und besonders bevorzugt 90 bis 160 sec bei 130°C vorzusehen, wobei die Gelzeitmessung in Anlehnung an ÖNORM EN ISO 8130-6 erfolgt und die Zeitmessung sofort nach Überführen der Pulverlack-Probemenge in die Vertiefung im Heizblock gestartet wird.
9. Pulverlackzusammensetzung nach den vorangegangenen Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass der/die (semi)kristallinen Polyester gemäß C) als Polycarbonsäure Bernsteinsäure und/oder derer Anhydride und/oder Derivate enthalten.
10. Pulverlackzusammensetzung nach den vorangegangenen Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyol bei der Komponente C) 1,4-Butandiol enthalten ist.
11. Pulverlackzusammensetzung nach den vorangegangenen Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyol des Polyesterharzes gemäß C) über 50 Mol-%, bevorzugt über 75 Mol-% und besonders bevorzugt über 90 Mol-% 1,4-Butandiol und als Polycarbonsäure über 50 Mol-%, bevorzugt über 75 Mol-% und besonders bevorzugt über 90 Mol-% Bernsteinsäure und/oder derer Anhydride und/oder derer Derivate eingesetzt wird.
12. Pulverlackzusammensetzung nach den vorangegangenen Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass 30 bis 100 Gew.-% von Komponente B aus einem hydrogenierten Epoxidharz bestehen.
13. Pulverlackzusammensetzung nach den vorangegangenen Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente E) Polyaminverbindungen und/oder Polyamin-Addukte enthalten sind.
14. Pulverlackzusammensetzung nach den vorangegangenen Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator (Komponente D) 0,3 bis 2,0 Gew.-% (auf die Gesamtformulierung) 2-Phenyl-2-imidazolin enthalten sind.
15. Pulverlackzusammensetzung nach den vorangegangenen Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysatoren (Komponente D) 0,1 bis 1,0 Gew.-% (auf die Gesamtformulierung) Phosphoniumsalze und/oder Ammoniumsalze enthalten sind, insbesondere bevorzugt Ethyl-triphenylphosphoniumbromid.
16. Pulverlackzusammensetzung nach den vorangegangenen Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysatoren (Komponente D) 0,1 bis 3,0 Gew.-% (auf die Gesamtformulierung) Imidazole enthalten sind.
17. Pulverlackzusammensetzung nach den vorangegangenen Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Einkomponenten-Pulverlack hergestellt ist.

18. Pulverlackzusammensetzung nach den vorangegangenen Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer zumindest 80 µm dicken Beschichtung von 19 mm dicken MDF-Platte der Wasserquelltest in Anlehnung an IKEA Prüfnorm IOS-TM-0022 für mehr als 12 Stunden ohne Risse bestanden wird, bevorzugt für 24 Stunden ohne Risse.
19. Verfahren zur Herstellung einer Pulverlackzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente C) und/oder Komponente D), in einem der Bindemittel oder einer Kombination von Bindemitteln, sowie gegebenenfalls anderer Pulverlackbestandteile, durch Extrusion vorverteilt wird, wobei das extrudierte Produkt anschließend als Rohstoff für die Pulverlackherstellung eingesetzt wird.
20. Verwendung einer Pulverlackzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 18 für die Beschichtung von Substraten, insbesondere für die Beschichtung von temperaturempfindlichen Substraten aus Kunststoffen und Holzwerkstoffen, wie z.B. LDF, MDF, HDF, Spanplatten, OSB, BOF (Board of Frame), Sperrholz, Thermoholz, Vollholz und WPC) als Einschicht-Decklack oder nach vorhergehender Beschichtung mit einer Basislackierung.
21. Verwendung einer Pulverlackzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 18 für die Beschichtung von Substraten und anschließende Überbeschichtung mit einem Pulverlack und/oder Flüssiglack und/oder anderem Beschichtungsmittel wie Toner und Tinten.
22. Verwendung einer Pulverlackzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 18 für die Beschichtung von Holz oder Holz-basierenden Substraten wie LDF, MDF, HDF, Spanplatten, OSB, BOF (Board of Frame), Sperrholz, Thermoholz, Vollholz und WPC.

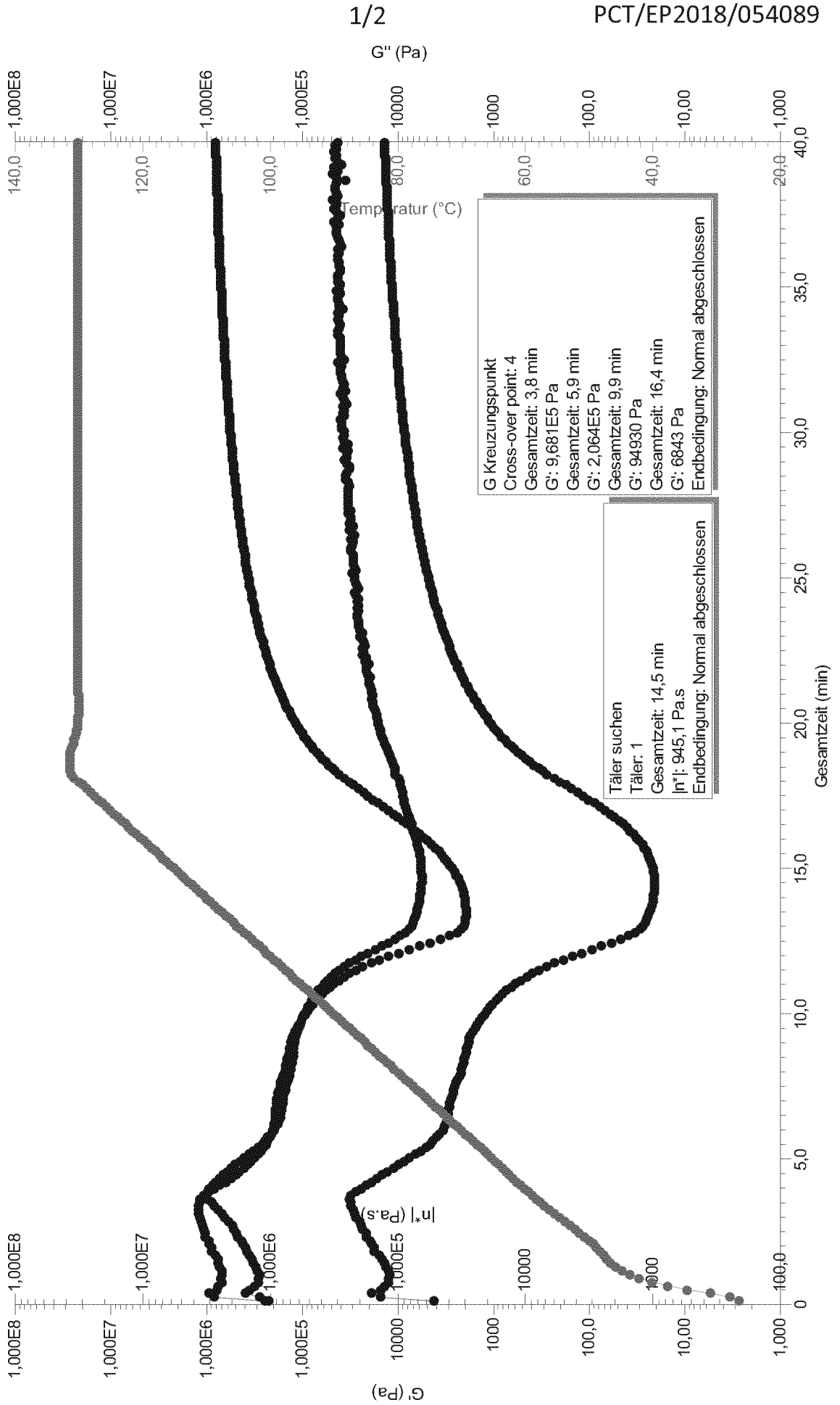
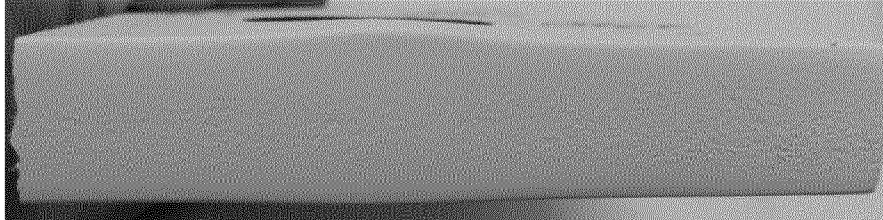


Fig. 1 – Rheologiemessung (AR 2000ex von TA Instruments) der komplexen Viskosität  $\eta^*$



**Fig. 2 – Verformung an der Kante einer pulverbeschichteten MDF nach IOS-TM-0022 Prüfung**

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2018/054089

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C09D163/00 C09D167/00  
 ADD.  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C09D C08L

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 practicable, search terms used)  
 EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/041904 A1 (UCB SA [BE]; WU BIN [US]) 21 May 2004 (2004-05-21) cited in the application example E -----	1-22

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "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)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "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
- "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
- "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
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
 7 March 2018

Date of mailing of the international search report  
 21/03/2018

Name and mailing address of the ISA/  
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer  
 Hoffmann, Michael

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/054089

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004041904	A1	21-05-2004	
		AU 2003282055 A1	07-06-2004
		CA 2504712 A1	21-05-2004
		CN 1705697 A	07-12-2005
		EP 1560868 A1	10-08-2005
		JP 2006504832 A	09-02-2006
		TW 200422360 A	01-11-2004
		US 2004087736 A1	06-05-2004
		US 2006009591 A1	12-01-2006
		WO 2004041904 A1	21-05-2004
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/054089

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. C09D163/00 C09D167/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) C09D C08L		
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) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2004/041904 A1 (UCB SA [BE]; WU BIN [US]) 21. Mai 2004 (2004-05-21) in der Anmeldung erwähnt Beispiel E -----	1-22
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist	
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
7. März 2018	21/03/2018	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Hoffmann, Michael	

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/054089

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004041904 A1	21-05-2004	AU 2003282055 A1	07-06-2004
		CA 2504712 A1	21-05-2004
		CN 1705697 A	07-12-2005
		EP 1560868 A1	10-08-2005
		JP 2006504832 A	09-02-2006
		TW 200422360 A	01-11-2004
		US 2004087736 A1	06-05-2004
		US 2006009591 A1	12-01-2006
		WO 2004041904 A1	21-05-2004
-----			