

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: **A 1092/2005** (51) Int. Cl.⁸: **C09D 7/14** (2006.01),
(22) Anmeldetag: **28.06.2005** **C09D 5/03** (2006.01),
(43) Veröffentlicht am: **15.09.2006** **C09D 167/00** (2006.01)

(73) Patentanmelder:

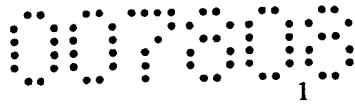
**TIGERWERK LACK- UND FARBENFABRIK
GMBH & CO. KG.
A-4600 WELS (AT)**

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON NANOSKALIGE ZUSATZSTOFFE
NANODISPERS VERTEILT ENTHALTENDEN POLYESTERHARZEN ALS BINDEMittel
FÜR PULVERLACKE**

(57) Verfahren zur Herstellung von nanoskalige Zusatzstoffe nanodispers verteilt enthaltenden Polyesterharzen als Bindemittel für Pulverlacke, wobei in den Reaktionsansatz im Zuge der Harzsynthese zunächst mindestens eine mit dem Reaktionsansatz mischbare Vorläuferverbindung von zu bildenden nanoskaligen Feststoffteilchen eingeführt und im Reaktionsansatz verteilt wird. Die bei einer Temperatur zwischen 30° und 260° C, vorzugsweise zwischen 80° und 250° C, umsetzbare(n) Vorläuferverbindung(en) wird (werden) unter Einwirkung von Synthesetemperatur im Bereich zwischen 30° und 260° C, vorzugsweise zwischen 80° und 250° C, unter Bildung der gewünschten nanoskaligen Feststoffteilchen umgesetzt, wobei die so hergestellten nanoskaligen Feststoffteilchen im Polyesterharz nanodispers verteilt sind.

Zusammenfassung:

- 5 Verfahren zur Herstellung von nanoskalige Zusatzstoffe nanodispers verteilt enthaltenden Polyesterharzen als Bindemittel für Pulverlacke, wobei in den Reaktionsansatz im Zuge der Harzsynthese zunächst mindestens eine mit dem Reaktionsansatz mischbare Vorläuferverbindung von zu bildenden nanoskaligen Feststoffteilchen eingeführt und im Reaktionsansatz verteilt wird. Die bei einer Temperatur zwischen 30° und 260° C, vorzugsweise zwischen 80° und 250° C, umsetzbare(n) Vorläuferverbindung(en) wird (werden) unter Einwirkung von Synthesetemperatur im Bereich zwischen 30° und 260° C, vorzugsweise zwischen 80° und 250° C, unter Bildung der gewünschten nanoskaligen Feststoffteilchen umgesetzt, wobei die so hergestellten nanoskaligen Feststoffteilchen im Polyesterharz nanodispers verteilt sind.



Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von nanoskalige
Zusatzstoffe nanodispers verteilt enthaltenden Polyesterharzen als Bindemittel für
5 Pulverlacke.

Pulverlacke haben aufgrund der hohen Wirtschaftlichkeit des Verfahrens sowie der
günstigen Beurteilung aus Sicht des Umweltschutzes bei der Beschichtung von Materialien
wie Metall, Glas, Keramik, etc., breite Anwendung gefunden.

10

Eine Vielzahl unterschiedlicher Bindemittelsysteme, Pigmente, Füllstoffe und Additive
haben in der Vergangenheit Pulverlacken die unterschiedlichsten Anwendungen
erschlossen. Beispielsweise sind dekorative Überzüge, Korrosionsschutzsysteme,
hitzeresistente Beschichtungen, wetterfeste Lackierungen an Fassaden und Fahrzeugen
15 sowie vielfältige funktionale Überzüge im glänzenden bis matten, glatten bis strukturierten
Finish heute längst Stand der Technik. Dabei ist festzustellen, dass unter den
verwendeten Bindemittelsystemen die Polyesterharze eine besondere Bedeutung
aufweisen, was auf ihr ausgewogenes Eigenschaftsprofil ohne besondere Schwächen
zurückzuführen ist.

20

Polyesterharze als Bindemittel für Pulverlacke sind seit über 30 Jahren Stand der
Technik. So beschreiben beispielsweise die DE 21 63 962 A1 bzw. DE 26 18 729 A1
carboxylfunktionelle Polyesterharze im Säurezahlbereich 30 – 100 bzw. 50 – 100 mg
KOH/g Harz, welche mit Polyepoxidverbindungen wie Epoxidharzen auf der Basis von
25 Bisphenol A und Epichlorhydrin oder auch Triglycidylisocyanurat vernetzt werden
können. Ähnlich frühe Beispiele für hydroxyfunktionelle Polyesterharze als Bindemittel
für Pulverlacke liefert die NL 72 01 656 A. Die in den Beispielen geoffenbarten
Polyesterharze weisen Hydroxylzahlen von 124 bis 160 mg KOH/g Harz auf, die Harze
werden durch Umsetzung mit blockierten Polyisocyanaten vernetzt.

30

Jüngerer Stand der Technik lässt den Trend nach Polyesterharzen erkennen, die
aufgrund niedrigerer Kennwerte einen geringeren Härterbedarf aufweisen. So
offenbaren beispielsweise die EP 0 107 888 B1 bzw. die EP 0 110 450 B1
Polyesterharze mit den Säurezahlbereichen von 10 bis 26 bzw. 10 bis 30 mg KOH/g
35 Harz.



Daneben sind auch qualitative Differenzierungen festzustellen. Beispielsweise führt gemäß EP 0 664 325 B1 ein niedriger Anteil an Isophthalsäure in den Harzen zu erhöhter Beständigkeit der daraus hergestellten Pulverbeschichtungen gegen physikalische Alterung der Filme. Hohe Anteile an Isophthalsäure wiederum haben gesteigerte Wetterstabilität der daraus gefertigten Beschichtungen zur Folge, wie EP 0 389 926 B1 und DE 43 35 845 C2 offenbaren. Damit erlauben Polyester als Bindemittel für Pulverlacke die Herstellung einer vielfältigen Breite unterschiedlicher Pulverlack-Qualitäten.

10 Mit der zunehmenden Verfügbarkeit nanoskaliger Feststoffe – das sind solche mit einer charakteristischen Teilchengröße $< 1 \mu\text{m}$ und bevorzugt von $< 0,1 \mu\text{m}$ –, die aufgrund hochspezifischer Eigenschaftsprofile den sie enthaltenden Materialien vielfältige und bisher unerreichte Charakteristika verleihen können, besteht die Möglichkeit, Pulverlacke mit weiteren speziellen Eigenschaften, die bislang nicht existierten, bereitzustellen und
15 ihnen somit völlig neuartige Anwendungen zu erschließen. Beispiele für Pulverlacke, welche Nanopartikel enthalten, liefern etwa EP 1 164 159 A1, EP 1 361 257 A1 und WO 02/051922 A2. Nach dem in diesen Dokumenten geoffenbarten Stand der Technik ist allerdings keine nähere Lehre über Art und Form der Verteilung der Nanopartikel im Pulverlack abzuleiten, wobei sich diese Offenbarungen auch gar nicht mit der Problematik
20 einer unregelmäßigen und lückenhaften Verteilung der Nanopartikel im Pulverlack auseinandersetzen.

Die internationale Patentanmeldung PCT/AT2005/000036 bzw. AT-Patentanmeldung A 181/2004 gibt einen ausführlichen Überblick über Qualitätsmerkmale, welche über
25 unterschiedliche Nanopartikel in Beschichtungen eingebracht werden können.

Beschichtungen mit nanodispers verteilten nanoskaligen Partikeln, welche aus Verbindungen der Elemente Silber oder Kupfer oder gleich aus den Metallen in ihrer elementaren Form bestehen, zeigen aufgrund einer geringfügigen, aber ständigen
30 Präsenz von Silber- oder Kupferionen an ihrer Oberfläche biozide Wirkung. Der Einsatz von nanodispers verteilten nanoskaligen oxidischen Partikeln der Elemente Silizium, Aluminium, Zirkonium und Titan führt in Beschichtungen zu gesteigerter Härte und Kratzfestigkeit. Daneben ist solches Titandioxid – ebenso wie Zinkoxid – auch als UV-Absorber bekannt, darüber hinaus zeigt es photochemische Wirksamkeit.

35 PCT/AT2005/000036 zufolge wurde festgestellt, dass die Einbringung trockenen nanopartikulären Materials in Pulverlackformulierungen suboptimale Verteilung dieser



Partikel im Pulverlack zur Folge hat, was hauptsächlich darauf zurückzuführen sein dürfte, dass trocken angebotene Nanopartikel im allgemeinen überwiegend agglomeriert und kaum als Primärpartikel vorliegen.

- 5 Wesentlich günstigere Verhältnisse hinsichtlich des nanopartikulären Charakters liegen bei den in Suspension angebotenen Nanopartikeln vor. Die PCT/AT2005/000036 beschreibt ein Herstellverfahren, bei welchem solche in Flüssigkeit verteilte Nanopartikel bei der Synthese von Polyesterharzen als Bindemittel für Pulverlacke zugesetzt werden. Dabei wird die weitgehend nanodisperse Verteilung jener Partikel in
10 solchen Suspensionen im Zuge der Polyestersynthese aufrechterhalten. Die unter Verwendung solcher Polyester hergestellten Pulverlacke zeigen im Hinblick auf die spezifischen Eigenschaften der eingesetzten Nanomaterialien wesentlich höhere Effizienz als Pulverlacke, bei denen die entsprechenden Nanomaterialien als Trockenstoff den Pulverlackkomponenten zugesetzt, trocken eingemischt und durch
15 Extrusion homogen verteilt werden.

Dennoch weist das obige Verfahren auch gewisse Mängel auf. Zum einen gilt die Einschränkung, dass die Flüssigkeiten jener Suspensionen mit der Formulierung und Synthese eines Polyesterharzes als Bindemittel für Pulverlacke kompatibel sein
20 müssen. Das trifft bei Wasser als kontinuierliche Phase solcher Suspensionen zwar grundsätzlich zu, doch kann es recht aufwändig sein, wenn große Mengen Wasser, welche auf diese Weise in den Rohstoffansatz eines Polyesterharzes gelangen können, aus diesem vor der eigentlichen Synthesereaktion abdestilliert werden müssen. Liegen die betreffenden nanopartikulären Feststoffteilchen in einem Glykol dispergiert vor,
25 sind qualitative wie quantitative Beschränkungen vorprogrammiert: nicht alle Glykole sind gleichermaßen zur Herstellung von Polyesterharzen als Bindemittel für Pulverlacke geeignet, und selbst für die geeigneten bestehen in jedem Fall für die Zusatzmenge Obergrenzen, welche durch die angestrebte Harzformulierung gesetzt werden.

30

Ein weiteres und nicht zu unterschätzendes Problem sind jene Stoffe, welche jenen Suspensionen zugesetzt werden, um das Zusammenwachsen der enthaltenen Nanopartikeln zu größeren Agglomeraten zu verhindern und solche Suspensionen möglichst langfristig stabil zu halten. Im Allgemeinen basieren diese Zusätze auf
35 hochspezifischem Know-how der Hersteller solcher Suspensionen, welches in Produktinformationen nicht preisgegeben wird. Es hat sich allerdings gezeigt, dass solche Zusätze – so wirksam sie bei der Stabilisierung besagter Suspensionen sein mögen – hinderlich für die Harzsynthese oder schädlich für die angestrebte Harzqualität sein können.



Zuletzt ist festzuhalten, dass die kommerziellen Suspensionen nanopartikulärer Feststoffe im Allgemeinen sehr teuer sind. Damit erfahren Polyesterharze, in welche solche Nanopartikel eingearbeitet werden, häufig eine ganz erhebliche Kostensteigerung.

5

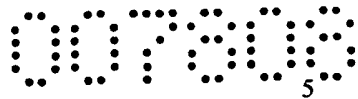
Es besteht somit Bedarf an einem Verfahren, das es ermöglicht, nanoskalige Feststoffpartikel nanodispers verteilt in ein Polyesterharz als Bindemittel für Pulverlacke einzubringen, ohne dass gegebenenfalls große Mengen an Flüssigkeit in die Polyestersynthese eingebracht werden müssen. Weiters besteht Bedarf an einem
10 Verfahren, das es ermöglicht, nanoskalige Feststoffpartikel nanodispers verteilt in ein Polyesterharz als Bindemittel für Pulverlacke einzubringen und dabei auf Suspensionen mit häufig nicht deklarierten und gegebenenfalls für den Verlauf der Harzsynthese hinderlichen und/oder für die angestrebte Harzqualität schädlichen Zusätze, welche die Stabilität dieser Suspensionen gewährleisten sollen, zu verzichten. Weiters besteht
15 Bedarf an Polyesterharzen als Bindemittel für Pulverlacke, welche nanoskalige Feststoffpartikel nanodispers verteilt enthalten, ohne deshalb preislich in völlig andere Dimensionen, als dies bei herkömmlichen Polyesterharzen der Fall ist, vorzudringen.

Überraschend wurde gefunden, dass nanoskalige Feststoffteilchen in stabilem
20 nanodispersen Zustand enthaltende Polyesterharze als Bindemittel für Pulverlacke hergestellt werden können, wenn entsprechend des Verfahrens gemäß der Erfindung in den Reaktionsansatz im Zuge der Harzsynthese zunächst mindestens eine mit dem Reaktionsansatz mischbare Vorläuferverbindung von zu bildenden nanoskaligen Feststoffteilchen eingeführt und im Reaktionsansatz verteilt wird und dass die bei einer
25 Temperatur zwischen 30° und 260° C, vorzugsweise zwischen 80° und 250° C, umsetzbare(n) Vorläuferverbindung(en) unter Einwirkung von Synthesetemperatur im Bereich zwischen 30° und 260° C, vorzugsweise zwischen 80° und 250° C unter Bildung der gewünschten nanoskaligen Feststoffteilchen umgesetzt wird (werden), wobei die so hergestellten nanoskaligen Feststoffteilchen im Polyesterharz nanodispers verteilt sind.

30

Unter dem Begriff „mit dem Reaktionsansatz mischbar“ im Zusammenhang mit einer Vorläuferverbindung ist auch eingeschlossen, dass die Vorläuferverbindung im Reaktionsansatz auch lösbar sein kann.

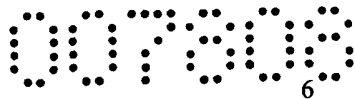
35 Weitere Merkmale und vorteilhafte Ausbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen 2 bis 14 gekennzeichnet und sind der nachfolgenden Beschreibung zu entnehmen.



Bei diesen Vorläuferstoffen handelt es sich um chemische Verbindungen, welche das chemische Element / die chemischen Elemente, aus welchen sich die gewünschten nanoskaligen Feststoffteilchen zusammensetzen, enthalten und welche sich in der Rohstoffmischung zur Herstellung des Polyesterharzes zunächst aufgrund entsprechender Mischbarkeit / Löslichkeit verteilen lassen, ehe sie unter der Einwirkung von Synthesetemperatur und gegebenenfalls auch unter der Einwirkung von geringen Wasseranteilen, welche dem Ansatz zugefügt wurden bzw. als Reaktionswasser ohnehin während eines Großteil der Synthesedauer präsent sind, unter Bildung der gewünschten nanoskaligen Feststoffe umgesetzt werden. Damit chemische Verbindungen als Vorläuferstoffe zur erfindungsgemäßen Herstellung nanodispers im Polyesterharz verteilter nanoskaliger Feststoffpartikel geeignet sind, muss ihre Umsetzungstemperatur im Bereich von etwa 30° und 260° C, vorzugsweise 80° - 250 °C, liegen. Die nanoskalige Natur der so in Polyesterharzen als Bindemittel für Pulverlacke hergestellten Feststoffpartikel wurde ebenso wie ihre nanodisperse Verteilung in diesen Harzen durch elektronenmikroskopische Untersuchung der nach diesem Verfahren hergestellten Harze belegt.

Der Charakter der als Vorläuferstoffe eingesetzten chemischen Verbindungen hängt von der Natur der herzustellenden Partikel ab. Neben einer Umsetzungstemperatur im vorgenannten Bereich von ca. 30° und 260° C, vorzugsweise 80 - 250 °C, spielt die Verfügbarkeit eine wesentliche Rolle.

Zur Herstellung von Polyesterharzen als Bindemittel für Pulverlacke, welche nanoskalige Metallpartikel, wie Kupfer oder Silber, oder edlere Metalle als die genannten, z.B. Gold oder andere Edelmetalle nanodispers verteilt enthalten, verwendet man als Vorläuferstoffe vorzugsweise Salze dieser Metalle mit organischen Säuren, insbesondere (Hydroxy-) Carbonsäuren. So führen Zusätze von Silberzitat, Kupferzitat, Kupferoxalat bzw. Kupferglukonat zu den zu den Rohstoffansätzen der betreffenden Polyester zu den entsprechenden Harzen, welche das jeweilige Metall in Form nanoskaliger Partikel nanodispers verteilt enthalten. Elektronenmikroskopische Untersuchungen erbrachten den Nachweis, dass es sich bei den im Zuge der Harzsynthese generierten Partikeln tatsächlich um nanoskalige Teilchen, welche nanodispers in der Harzmatrix vorliegen, handelt. Der Vorteil der Verwendung der entsprechenden Metallcarboxylate liegt im Umstand, dass deren Säurereste eine starke Analogie zu den bei der Synthese der entsprechenden Polyester eingesetzten (Hydroxy-) Carbonsäuren aufweisen.



Sind organische Salze wie im Falle des Goldes kommerziell nicht verfügbar, ist es ebenso möglich, anorganische Stoffe wie beispielsweise Tetrachlorogold(III)-säure einzusetzen.

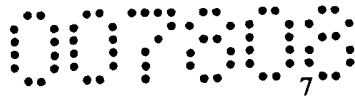
- 5 Zur Herstellung von Polyesterharzen als Bindmittel für Pulverlacke, welche nanoskalige oxidische Partikel der Elemente Silizium, Titan, Zirkonium, Aluminium, Vanadium und/oder Zinn enthalten sollen, kann ebenso von den Salzen organischer Säuren ausgegangen werden, falls diese verfügbar sind, wie im Falle des Zinns vom Zinnoxalat. Ansonsten geht man in vorteilhafter Weise von den Alkoxyaten der
- 10 betreffenden Elemente aus. Bei einzelnen dieser Elemente ist es vorteilhaft oder nötig, kommerziell verfügbare Vorläuferstoffe durch Komplexbildung – beispielsweise Zusatz von (Hydroxy-) Carbonsäuren, wie Zitronensäure, und/oder Diketonen, einschließlich ihren Derivaten, wie z.B. Acetylaceton – in ihrer Hydrolyseempfindlichkeit so einzuschränken, dass eine homogene Verteilung jenes Vorläuferstoffes im Harzansatz
- 15 möglich ist, ehe es durch die Einwirkung erhöhter Temperatur und gegebenenfalls Feuchte zur Ausbildung der betreffenden Nanopartikel kommt. Selbstverständlich ist es im Rahmen der Erfindung auch möglich, Kombinationen von Komplexbildnern einzusetzen.
- 20 Die Alkoxyate werden durch die allgemeine Formel $R_nX(OR')_{m-n}$ charakterisiert, wobei gilt:

X	=	Si, Ti(IV), Zr(IV), Al, Va(III), Va(V)
R	=	nicht hydrolysierbarer Substituent, gegebenenfalls mit einer oder mehreren funktionellen Gruppe(n), wie beispielsweise Epoxy, Hydroxyl, Carboxyl versehen
m	=	5 für Va(V); = 4 für Si, Ti(IV), Zr; = 3 für Al, Va(III)
n	=	$[0 \leq n \leq (m-2)]$
R'	=	Alkyl

30

Alkyl kann vorzugsweise Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i- Butyl, tert. Butyl sein.

- Auf diese Weise können Oxide und/oder Oxyhydrate der genannten Elemente in
- 35 Gestalt nanoskaliger Partikel hergestellt werden, die ggf. ($n > 0$) durch organische Substituenten oberflächenmodifiziert sind. Selbstverständlich ist es möglich, im Rahmen der vorliegenden Erfindung mehr als einen Vorläuferstoff im Zuge der Harzsynthese einzusetzen.



Auch im Falle der erfindungsgemäß im Zuge der Polyestersynthese nanodispers verteilten oxidischen Nanopartikel gelang der Nachweis der Partikelfinheit und ihrer Verteilung im Harz durch Elektronenmikroskopie.

- 5 Die Erfindung wird in der Folge durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert. Sie sollen helfen, das Wesen des Erfindungsgegenstandes näher zu erläutern, ohne ihn in irgendeiner Weise einzuschränken.

Beispiel 1:

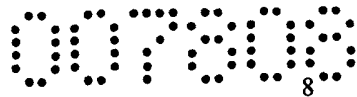
- 10 In Anlehnung an die DE 21 63 962 A1 werden in einem 1-l-Reaktionsgefäß, ausgestattet mit Rührer, Temperaturfühler, partieller Rückflusskolonne, Destillationsbrücke und Inertgaseinleitung (Stickstoff) 241,08 g 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol, 18,63 g Ethylenglykol und 10 g Silberzitat vorgelegt und unter Zusatz von 10 g Wasser und Erwärmen auf maximal 100°C unter
- 15 Stickstoffatmosphäre verflüssigt. Unter Rühren werden dann 361,35 g Terephthalsäure und 32,88 g Adipinsäure sowie 0,1%, bezogen auf die Gesamtmenge des fertigen Harzes, Sn-haltigen Katalysators zugesetzt und die Massetemperatur schrittweise auf 240°C erhöht, wobei ab ca. 150°C eine Dunkelfärbung des Harzansatzes eintritt. Die Reaktion wird bei dieser Temperatur fortgesetzt, bis kein
- 20 Destillat mehr entsteht. Anschließend wird unter vermindertem Druck, etwa 400 mbar, weiterverestert, bis die Säurezahl des hydroxyfunktionellen Polyesterharzes ~ 7 mg KOH / g Polyesterharz beträgt.

- Anschließend wird die Temperatur im Reaktionsgefäß auf 195°C abgesenkt und es
- 25 werden 76,85 g Trimellitsäureanhydrid zugesetzt. Nach eineinhalbstündigem Rühren bei ca. 195°C wird das Harz in eine Blechtasse abgegossen. Das erkaltete Harz gemäß Beispiel 1 weist letztlich folgende Kennzahlen auf: Säurezahl 70,8 mg KOH/ g Polyester, Hydroxylzahl 10,3 mg KOH/ g Polyester.

- 30 Eine anschließende Untersuchung des Polyesters mittels Transmissionselektronenmikroskop zeigt das Vorliegen einzelner sphärischer (Silber)partikel, welche zu 90% ihrer Anzahl eine Größe von 58 +/- 28 nm aufweisen.

35 Beispiel 2:

- In analoger Weise wie in Beispiel 1 werden dieselben Materialien in gleicher Menge zum Einsatz gebracht, jedoch werden anstelle der 10 g Silberzitat 17,48 g Kupferzitat verwendet. Mit ca. 200°C beginnend ist eine Farbänderung des Harzansatzes zu beobachten, welche von Blau über Schmutziggrün und Braun nach
- 40 Rotschwarz führt. Die Veresterung wird zunächst unter Normaldruck und anschließend



unter vermindertem Druck (~ 400 mbar) fortgeführt, bis die Säurezahl des hydroxyfunktionellen Polyesterharzes ~ 8 mg KOH / g Polyesterharz beträgt.

5 Dieses hydroxylierte Polyesterharz wird anschließend gemäß Beispiel 1 mit Trimellitsäureanhydrid umgesetzt und weist letztlich folgende Kennzahlen auf: Säurezahl 75,0 mg KOH/ g Polyester, Hydroxylzahl 6,6 mg KOH/ g Polyester.

10 Eine anschließende Untersuchung des Polyesters mittels Transmissionselektronenmikroskop zeigt das Vorliegen einzelner sphärischer (Kupfer)partikel, welche zu 90% ihrer Anzahl eine Größe von 31 ± 8 nm aufweisen.

Beispiel 3:

15 In analoger Weise wie in Beispiel 1 werden dieselben Materialien in gleicher Menge zum Einsatz gebracht, jedoch werden anstelle der 10 g Silberzitat 16,42 g Kupferoxalat verwendet. Mit ca. 237°C beginnend ist eine Farbänderung des Harzansatzes zu beobachten, welche von Blau über Schmutziggrün und Braun nach Rotschwarz führt. Die Veresterung wird zunächst unter Normaldruck und anschließend unter vermindertem Druck (~ 400 mbar) fortgeführt, bis die Säurezahl des hydroxyfunktionellen Polyesterharzes ~ 4 mg KOH / g Polyesterharz beträgt.

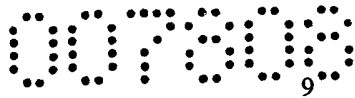
20

Dieses hydroxylierte Polyesterharz wird anschließend gemäß Beispiel 1 mit Trimellitsäureanhydrid umgesetzt und weist letztlich folgende Kennzahlen auf: Säurezahl 69,6 mg KOH/ g Polyester, Hydroxylzahl 11,4 mg KOH/ g Polyester.

25 Beispiel 4:

30 In analoger Weise wie in Beispiel 1 werden dieselben Materialien in gleicher Menge zum Einsatz gebracht, jedoch werden anstelle der 10 g Silberzitat 24,09 g Kupfergluconat verwendet. Mit ca. 140°C beginnend ist eine Farbänderung des Harzansatzes zu beobachten, welche von Grünblau nach Farblos führt. Ab ca. 180°C verfärbt sich der Ansatz dunkel und wird letztlich rotschwarz. Die Veresterung wird zunächst unter Normaldruck und anschließend unter vermindertem Druck (~ 400 mbar) fortgeführt, bis die Säurezahl des hydroxyfunktionellen Polyesterharzes ~ 9 mg KOH / g Polyesterharz beträgt.

35 Dieses hydroxylierte Polyesterharz wird anschließend gemäß Beispiel 1 mit Trimellitsäureanhydrid umgesetzt und weist letztlich folgende Kennzahlen auf: Säurezahl 75,5 mg KOH/ g Polyester, Hydroxylzahl 3,5 mg KOH/ g Polyester.



Beispiel 5:

In analoger Weise wie in Beispiel 1 werden dieselben Materialien in gleicher Menge zum Einsatz gebracht, jedoch werden anstelle der 10 g Silberzitrat und des Wassers 24,60 g einer 0,0106 molaren wässrigen Lösung von Tetrachlorogold(III)-säure (Fa. Merck) verwendet. Mit ca. 110°C beginnend ist eine Farbänderung des Harzansatzes zu beobachten, welche von Gelb nach Rötlich führt. Die Veresterung wird zunächst unter Normaldruck und anschließend unter vermindertem Druck (~ 400 mbar) fortgeführt, bis die Säurezahl des hydroxyfunktionellen Polyesterharzes ~ 7 mg KOH / g Polyesterharz beträgt.

10

Dieses hydroxylierte Polyesterharz wird anschließend gemäß Beispiel 1 mit Trimellitsäureanhydrid umgesetzt und weist letztlich folgende Kennzahlen auf: Säurezahl 73,1 mg KOH/ g Polyester, Hydroxylzahl 11,3 mg KOH/ g Polyester.

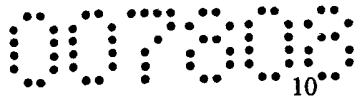
15 Beispiel 6:

In einem 1-l-Reaktionsgefäß, ausgestattet mit Rührer, Temperaturfühler, partieller Rückflusskolonne, Destillationsbrücke und Inertgaseinleitung (Stickstoff) werden 241,08 g 2,2-Dimethylpropandiol 1,3 und 18,63 g Ethylenglykol vorgelegt und unter Zusatz von 20 g Wasser und Erwärmen auf maximal 80°C unter Stickstoffatmosphäre verflüssigt. Unter Rühren werden dann aufeinander folgend 361,35 g Terephthalsäure, 32,88 g Adipinsäure, 0,1%, bezogen auf die Gesamtmenge des fertigen Harzes, Sn-haltigen Katalysators sowie 11,20 g Tetraethoxysilan derart zugesetzt, dass der Zusatz von Tetraethoxysilan bei einer Temperatur von ~ 60°C erfolgt. Die Massetemperatur wird nun schrittweise auf 240°C erhöht. Die Reaktion wird bei dieser Temperatur fortgesetzt, bis kein Destillat mehr entsteht. Anschließend wird unter vermindertem Druck, etwa 400 mbar, weiterverestert, bis die Säurezahl des hydroxyfunktionellen Polyesterharzes ~ 7 mg KOH / g Polyesterharz beträgt.

30 Dieses hydroxylierte Polyesterharz wird anschließend gemäß Beispiel 1 mit Trimellitsäureanhydrid umgesetzt und weist letztlich folgende Kennzahlen auf: Säurezahl 72,0 mg KOH/ g Polyester, Hydroxylzahl 11,2 mg KOH/ g Polyester.

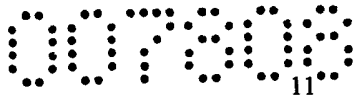
Eine anschließende Untersuchung des Polyesters mittels Transmissionselektronenmikroskop zeigt das Vorliegen einzelner sphärischer (Siliziumdioxid)partikel, welche zu 90% ihrer Anzahl eine Größe von 7 +/- 3 nm aufweisen.

35

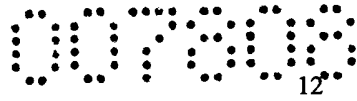


Patentansprüche:

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von nanoskalige Zusatzstoffe nanodispers verteilt
enthaltenden Polyesterharzen als Bindemittel für Pulverlacke, dadurch
gekennzeichnet, dass in den Reaktionsansatz im Zuge der Harzsynthese zunächst
mindestens eine mit dem Reaktionsansatz mischbare Vorläuferverbindung von zu
bildenden nanoskaligen Feststoffteilchen eingeführt und im Reaktionsansatz
10 verteilt wird und dass die bei einer Temperatur zwischen 30° und 260° C,
vorzugsweise zwischen 80° und 250° C, umsetzbare(n) Vorläuferverbindung(en)
unter Einwirkung von Synthesetemperatur im Bereich zwischen 30° und 260° C,
vorzugsweise zwischen 80° und 250° C, unter Bildung der gewünschten
nanoskaligen Feststoffteilchen umgesetzt wird (werden), wobei die so hergestellten
15 nanoskaligen Feststoffteilchen im Polyesterharz nanodispers verteilt sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
Vorläuferverbindung(en) in der Anfangsphase der Harzsynthese eingeführt werden.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung
der Vorläuferverbindung(en) unter Einwirkung von dem Reaktionsansatz
zugesetzter Wasseranteile bzw. in Gegenwart von während der Synthesedauer
vorhandenen Reaktionswassers durchgeführt wird.
- 25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als
Vorläuferverbindungen organische oder anorganische Metall- oder
Halbmetallverbindungen eingesetzt werden.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als
Vorläuferverbindungen Kupfer-, Silber-, Titan-, Zirkonium-, Aluminium-,
Vanadium-, Zinn- und/oder Siliziumverbindungen eingesetzt werden.



6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Vorläuferverbindungen Edelmetallverbindungen, z.B. Goldverbindungen eingesetzt werden.
- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Vorläuferverbindungen Metall- oder Halbmetallsalze organischer Säuren, insbesondere (Hydroxy-) Carbonsäuren eingesetzt werden.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Vorläuferverbindungen Metall- oder Halbmetallzitate, -oxalate oder -gluconate eingesetzt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Vorläuferverbindungen Metall- oder Halbmetallalkoxylate eingesetzt werden.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die als Vorläuferverbindungen einsetzbaren Metall- oder Halbmetallalkoxylate der allgemeinen Formel $R_nX(OR')_{m-n}$ entsprechen, worin
- 20 X = Si, Ti(IV), Zr(IV), Al, Va(III), Va(V)
R = nicht hydrolysierbarer Substituent, gegebenenfalls mit einer oder mehreren Gruppen, z.B. Epoxy, Hydroxyl, Carboxyl versehen
m = 5 für Va(V); = 4 für Si, Ti(IV), Zr; = 3 für Al, Va(III)
n = $[0 \leq n \leq (m-2)]$
- 25 R' = Alkyl
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass den als Vorläuferverbindungen einsetzbaren Metall- oder Halbmetallalkoxylate zur Einschränkung ihrer Hydrolyseempfindlichkeit ein oder mehrere Komplexbildner zugesetzt werden.
- 30 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Komplexbildner Diketone, einschließlich ihrer Derivate, wie z.B. Acetylaceton eingesetzt wird/werden.



13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Komplexbildner (Hydroxy-)Carbonsäuren eingesetzt werden.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die (Hydroxy-) Carbonsäure Zitronensäure ist.

5