

CÁVELIER
ABOGADOS

00036
34

WEB SITE: www.cavelier-abogados.com
E-MAIL: cavelier@colomsat.net.co

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72
BOGOTÁ 8, COLOM

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Folios: 15

-3611
-4995

Radicación: 00057004 00000001
Fecha (AND): 2000-10-27 17:24:10

Trámite: 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 329 COMPLEMEN
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Señora Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
E. S. D.

TRAMITE: 02 - EVENTO: 01 - ACTUACION: 329

Referencia : Expediente No. 00.057.004
Solicitante : E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
Asunto : Solicitud de patente para: "UN PROCESO PARA
PREPARAR RECUBRIMIENTOS EN POLVO
RESISTENTES AL AMBIENTE".
Fecha de solicitud : 28 de julio de 2000.

1. Yo, Emilio FERRERO, obrando como apoderado del solicitante, en el asunto en referencia, atentamente, presento con este escrito copia certificada de la solicitud de patente alemana número 199 35 539.8 del 30 de julio de 1999, junto con la respectiva traducción de su carátula y reivindicaciones, de la cual se reclama prioridad en esta solicitud de patente.

2. Ruego a la Señora Jefe se sirva aceptar este escrito con sus anexos, y se continúe con el trámite de la solicitud.

Bogotá, 27 OCT. 2000

Señora Jefe,



EMILIO FERRERO
T.P.A. No. 31.929



COLO: 0591-801-001-7
RCB/mrm- Id-21

NIT. 860.041.367-3



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 199 35 539.8

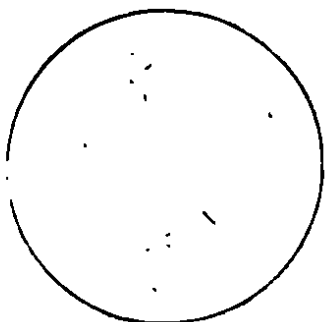
Anmeldetag: 30. Juli 1999

Anmelder/Inhaber: Herberts GmbH & Co KG, Wuppertal/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung witterungsstabiler Pulver-
beschichtungen

IPC: B 05 D 7/16

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**



München, den 20. Juli 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Faust

H 33 384

Herberts GmbH & Co. KG

Patentansprüche:

5

10

15

20

25

30

1. Verfahren zur Herstellung witterungsstabiler Pulverbeschichtungen auf metallischen oder nicht-metallischen Oberflächen durch Auftrag einer Pulverlackzusammensetzung und anschließendes Aufschmelzen und Aushärten, dadurch gekennzeichnet, daß eine Pulverlackzusammensetzung aufgetragen wird, die Polyesterharze, deren Säurebaustein allein oder überwiegend auf aromatischen Dicarbonsäuren, deren Anhydriden und/oder Estern basiert, sowie als Vernetzer mehrfunktionelle niedermolekulare Epoxide enthält, und das Aufschmelzen und Aushärten durch NIR-Strahlung durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Pulverlackzusammensetzung eingesetzt wird, die 40 bis 95 Gew.-% des Polyesterharzes enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester carboxyfunktionell ist.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyesterharze auf Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure, deren Anhydriden und/oder Estern basieren.

H 33 384

Herberts GmbH & Co. KG

Verfahren zur Herstellung witterungsstabiler Pulverbeschichtungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von außenbeständigen Pulverlackbeschichtungen auf metallischen und nichtmetallischen Substraten.

Die dekorative oder funktionale Beschichtung von Oberflächen mit Pulverlacken hat aufgrund der hohen Wirtschaftlichkeit des Verfahrens sowie der günstigen Beurteilung aus der Sicht des Umweltschutzes bei der Beschichtung von Metallen ein breites Anwendungsgebiet gefunden. Zahlreiche Pulverlackformulierungen für die verschiedenen Einsatzgebiete wurden entwickelt. Für Beschichtungen, die UV-Strahlung ausgesetzt werden, beispielsweise im Außenbereich (Fassadenbeschichtungen, Fensterprofile, Garagentore, Metalltüren, Gartenmöbel, Automobilteile etc.) sind beständige Pulverlacksysteme, beispielsweise auf Basis von Polyesterharzen, mit endständigen Carboxylgruppen, entwickelt worden. Die Polyesterharze werden in der Regel mit niedermolekularen, höherfunktionellen Vernetzern, wie multifunktionellen Epoxiden oder Hydroxyalkylamiden ausgehärtet.

Außenbeständige Pulverlacke auf Basis von Polyestern, die auf aromatischen Carbonsäuren wie Terephthalsäure oder Isophthalsäure basieren, sind seit langem bekannt und im Einsatz. Pulverlacke, die auf diesen Polyesterharzen basieren, sind kostengünstig herzustellen, und die Beschichtungen weisen gute mechanische Eigenschaften sowie eine Witterungsbeständigkeit auf, die für zahlreiche Anwendungen, insbesondere in Gebieten mit gemäßigten klimatischen Verhältnissen, ausreicht. Derartige Pulverlacksysteme werden nach den bekannten üblichen Methoden auf dem Substrat gehärtet.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Witterungsbeständigkeit von Pulverlacksystemen zu erhöhen. Beispielsweise wurde versucht, durch Einsatz von Polyesterharzen, die ausschließlich oder überwiegend aus aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Komponenten aufgebaut sind, die Witterungsbeständigkeit von Pulverbeschichtungen zu verbessern. Solche Polyesterharze sind beispielsweise in der US Patentschrift 5,486,988 sowie in der EP 0 561 102 beschrieben. Aus solchen Harzen hergestellte Pulverlacke zeigen zwar eine verbesserte Bewitterungsbeständigkeit, haben allerdings im Vergleich zu den oben erwähnten Systemen auf Basis von aromatischen Carbonsäuren wesentlich schlechtere mechanische Eigenschaften sowie deutlich höhere Rohstoffkosten.

Es stellt sich daher die Aufgabe, kostengünstige Pulverlackbeschichtungen zur Verfügung zu stellen, welche die oben geschilderten Nachteile nicht besitzen. Insbesondere sollen die Pulverbeschichtungen den Ansprüchen einer erhöhten Witterungsstabilität genügen, so daß sie auch z. B. in Gebieten mit extremen klimatischen Verhältnissen ohne Beeinträchtigung der Beschichtungen einsetzbar sind.

Die Aufgabe kann gelöst werden durch ein Verfahren, bei dem Pulverlackbeschichtungen auf der Basis von Polyesterharzen, welche aromatische Dicarbonsäuren ihre Anhydride und/oder Ester als wesentlichen Bestandteil enthalten und mit niedermolekularen, multifunktionellen Epoxidharzen vernetzt sind, gehärtet werden durch Verwendung von Strahlung im nahen Infrarotbereich (NIR).

Die Pulverlackzusammensetzungen können beispielsweise 40 bis 95 Gew.-% der Polyester und 1 bis 20 Gew.-% der niedermolekularen, multifunktionellen Epoxidharze enthalten, wobei auch weitere übliche Bestandteile in üblichen Mengen enthalten sein können, so daß sich sämtliche Bestandteile auf 100 Gew.-% addieren.

Die Polyester weisen beispielsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 500 bis 10000, und beispielweise eine Glasübergangstemperatur von 30 bis 80°C auf.

Die Polyester können hydroxy- und/oder carboxyfunctionalisiert sein, wobei, falls eine derartige Funktionalisierung vorliegt, die OH-Zahl beispielsweise 10 bis 200 und die Säurezahl beispielsweise 10 bis 200 betragen kann.

Bei der erfindungsgemäß verwendeten NIR-Strahlung handelt es sich um kurzwellige Infrarot-Strahlung mit einem Maximum der Intensität im Wellenlängenbereich von etwa 760 bis etwa 1500 Nanometer, bevorzugt 780 bis 1200 Nanometer. Die Anwendung von NIR-Strahlung zum Trocknen von Lacken ist allgemein bekannt (Kai Bär, JOT 2/98). Nach dieser Methode können Pulverlacke mit Hilfe von NIR-Strahlung hoher Intensität in kurzer Zeit gehärtet werden, ohne daß es zu einer wesentlichen Erwärmung des Substrates kommt.

Überraschend wurde gefunden, daß Pulverlackbeschichtungen auf Basis von Polyesterharzen, die aromatischen Dicarbonsäuren wie Terephthalsäure oder Isophthalsäure ihre Anhydride und/oder Ester als wesentliche Bausteine enthalten zusammen mit niedermolekularen, mehrfunktionellen Epoxiden als Vernetzer, bei Aushärtung mit NIR-Strahlung eine Witterungsbeständigkeit aufweisen, die deutlich über der üblicherweise bei konventioneller Aushärtung, beispielsweise in einem Umluftofen, erzielten Beständigkeit für solche Harzsysteme liegt. Dabei liegen die mechanischen Eigenschaften, wie z. B. die Flexibilität der Beschichtung, mindestens auf dem Niveau, das bei konventioneller Härtung erzielt wurde. Zusätzlich erlaubt die NIR-Härtung eine wesentliche Verkürzung der Aushärtungszeit im Vergleich zur konventionellen Ofenhärtung.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbaren Pulverlackformulierungen haben als Bindemittelbasis hydroxy- und/oder carboxylfunktionelle Polyester, die als Säurebaustein allein oder als Hauptbestandteil aromatische Dicarbonsäuren, deren Anhydride und/oder Ester, wie z. B. Terephthalsäure oder Isophthalsäure enthalten, welche mit den üblichen aliphatischen Diolen, wie z. B. Neopentylglycol, Ethylenglycol, Butylenglycol, Hexandiol oder Diethylenglycol oder Cyclohexandimethanol umgesetzt werden. Beispiele für weitere

aromatische Dicarbonsäuren sind Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, Naphthalin-1,5-dicarbonsäure und Phthalsäure. Bevorzugt kommen carboxyfunktionelle Polyester zum Einsatz auf der Basis von Terephthalsäure und Isophthalsäure bzw. deren Anhydriden.

5 Gegebenenfalls können als Nebenbestandteil auch aliphatische und/oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren, wie z. B. Adipinsäure oder Cyclohexandicarbonsäure eingesetzt werden, wobei der Anteil aliphatischer und/oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren nicht mehr als 50 % beträgt, bezogen auf den Dicarbonsäureanteil im Polyester. Als weitere Komponenten können die Polyesterharze geringe Mengen an mehrfunktionellen
10 Verzweigern, wie z. B. Glycerin oder Trimethylolpropan sowie Additive wie z. B. Beschleuniger enthalten. Es ist auch möglich, Mischungen verschiedener Polyester einzusetzen. Die erfindungsgemäß verwendbaren Polyester können üblicherweise durch Reaktion der Dicarbonsäuren, deren Anhydriden und/oder Estern mit den Diolen hergestellt werden, siehe beispielsweise D. A. Bates "The Science of Powder Coatings",
15 Vol. 1 u. 2, Gardiner House, London, 1990.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Pulverlackformulierungen enthalten die zur Aushärtung erforderliche Menge der niedermolekularen, mehrfunktionellen Epoxide als Vernetzerkomponente. Die Menge beträgt im allgemeinen 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Polyester-Epoxid-System. Als Vernetzer sind beispielsweise
20 Triglycidylisocyanurat (TGIC), Polyglycidylester auf Basis Terephthalsäure/Trimellitsäure (erhältlich z. B. von Ciba Spezialitäten Chemie unter dem Handelsnamen Araldite[®] PT 910), mehrfunktionelle, aliphatische Oxiranverbindungen, die beispielsweise von der Firma DSM Resins unter dem Handelsnamen Uranox[®] angeboten werden oder
25 glycidylfunktionalisierte (Meth)acrylcopolymere einsetzbar.

Die Pulverlackzusammensetzungen, enthaltend die Polyester und Epoxid-Vernetzer, können gegebenenfalls weitere übliche Bestandteile wie z. B. Pigmente und/oder Füllstoffe sowie gegebenenfalls weitere übliche Additive, wie Verlaufsmittel,
30 Entgasungsmittel und/oder Beschleuniger enthalten. Diese werden in üblichen, dem

Fachmann geläufigen Mengen zugesetzt. Beispielsweise werden 0 bis 50 Gew.-% Pigmente und/oder Füllstoffe und 0,02 bis 3 Gew.-% übliche Additive eingesetzt.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pulverlacke kann nach bekannten, dem Fachmann geläufigen Extrusions-/Mahlverfahren erfolgen. Es können auch andere Verfahren, z. B. die Herstellung von Pulvern durch Versprühen aus überkritischen Lösungen oder das Non-Aqueous-Dispersion-Verfahren Anwendung finden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden die oben beschriebenen Pulverlacke mit den bekannten Pulverapplikationsverfahren, beispielsweise durch elektrostatische Sprühverfahren, auf die zu beschichtenden Substrate aufgebracht und anschließend durch Bestrahlung mit NIR-Strahlung, die beispielsweise ein Maximum der Intensitätsverteilung im Bereich 800 bis 1200 nm aufweist, in einem Zeitraum von beispielsweise 1 bis 200 Sekunden aufgeschmolzen und ausgehärtet. Für das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren geeignete Strahler sind beispielsweise von der Fa. Industrie SerVis kommerziell verfügbar, beispielsweise können Halogenlampen, welche Strahlertemperaturen von 3500 K erreichen, verwendet werden. Es kann auch eine Kombination mit konventionellen Wärmequellen (Infrarot-Strahlung, Konvektionsöfen) sowie gegebenenfalls mit zusätzlichen Reflektor-/Linsensystemen eingesetzt werden.

Bevorzugt wird mit NIR-Strahlung ohne zusätzliche Kombinationen gehärtet.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Beschichtungen haben einen ausgezeichneten Verlauf, gute mechanische Eigenschaften sowie eine deutlich verbesserte Witterungsbeständigkeit im Vergleich mit konventionell ausgehärteten Pulverlackbeschichtungen auf gleicher Harzbasis.

Durch Variation der Pulverlackrezeptur ist der gewünschte Glanzgrad der Pulverbeschichtung einstellbar. Es ist möglich, sowohl hochglänzende, als auch seidenglänzende oder matte Beschichtungen herzustellen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Pulverbeschichtungen können für alle Anwendungen, für die eine Witterungsbeständigkeit erforderlich ist, eingesetzt werden. Als Substrate können beispielsweise Metalle, wie Aluminium, Stahl, aber auch Holzwerkstoffe wie z. B. mitteldichte Faserplatten (MDF) oder Mischungen aus verschiedenen Materialien eingesetzt werden. Aufgrund der guten mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Flexibilität der erhaltenen Beschichtungen, ist das Verfahren auch besonders zur Beschichtung von Coil oder Pre-coated Metals (PCM) geeignet.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die wirtschaftliche Herstellung außenbeständiger Pulverbeschichtungen mit ausgezeichneten Eigenschaften durch Verwendung kostengünstiger Rohstoffe sowie einer deutlichen Reduzierung der Aushärtungszeit.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung:

Herstellung der Pulverlacke

Die in den Tabellen aufgelisteten Pulverlackformulierungen wurden nach dem für die Pulverlackherstellung üblichen Verfahren durch intensives Vermischen der Komponenten, Extrudieren und Mahlen in Beschichtungspulver überführt.

Die Pulver wurden mit gleicher Schichtdicke elektrostatisch auf Prüfbleche aus Aluminium mit Hilfe einer Corona Pulversprühpistole appliziert.

Die Aushärtung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgte auf einer Bandanlage, die mit einem NIR-Strahler der Fa. IndustrieSerVis mit einer Leistung von maximal 400 kW/m² ausgerüstet ist.

Für die Vergleichsbeispiele wurden die Proben 10 Minuten bei 200 °C in einem Umluftofen ausgehärtet.

Tabelle 1: Pulverlackzusammensetzungen

Beispiel				
Nummer	1	2	3	4
Farbton	schwarz	rot	weiss	grau
Harz Alftalat AN [⊗]	57 %	57 %	57 %	57 %
03640				
Härter Araldite PT	5,2 %	5,2 %	5,2 %	5,2 %
910				
Pigmentierung	1 % Ruß	2 % organisches Rotpigment	25 % Titandioxid	19,8 % anorganische Pigmente
Füllstoffe	32,3 %	31,3 %	8,3 %	13,5 %

⊗ Ein Polyester, dessen Säurekomponente als Hauptbestandteile Terephthalsäure und Isophthalsäure enthält.

Alle Formulierungen enthalten 4,2 % eines handelsüblichen Verlaufsmittels sowie 0,3 % eines Entgasungshilfsmittels.

Bewitterungsversuche

Die Überprüfung der mechanischen Eigenschaften vor und nach den Bewitterungstests ergab für alle Proben folgende Werte:

Kugelschlagprüfung (ASTM D 2794) 20 inch pound

Dornbiegeprüfung (DIN EN ISO 1519) 4mm

Erichsen-Prüfung (DIN EN ISO 1520) 7mm

Gitterschnitt (DIN EN ISO 2094) GtOA

Alle Muster wurden in einem Schnellbewitterungstest QUV (B) 313nm geprüft. In
Tabelle 2 sind die Zeiträume aufgeführt, nach denen der Restglanz (gemessen bei 60 °)
auf 50% des Ausgangswertes vor der Bewitterung abgefallen ist.

Tabelle 2: Ergebnisse der Untersuchungen nach Bewitterung

Probe nach	1	1*	2	2*	3	3*	4	4*
Beispiel								
Restglanz	450	350	500	400	500	400	500	350
< 50% nach h								

* Nicht erfindungsgemäße Proben, die im Umluftofen ausgehärtet wurden.

H 33 384

Herberts GmbH & Co. KG

Zusammenfassung:

5

Verfahren zur Herstellung witterungsstabiler Pulverbeschichtungen auf metallischen oder nicht-metallischen Oberflächen durch Auftrag einer Pulverlackzusammensetzung und anschließendes Aufschmelzen und Aushärten, wobei eine Pulverlackzusammensetzung aufgetragen wird, die Polyesterharze, deren Säurebaustein allein oder überwiegend auf aromatischen Dicarbonsäuren, deren Anhydriden und/oder Estern basiert, sowie als Vernetzer mehrfunktionelle niedermolekulare Epoxide enthält, und das Aufschmelzen und Aushärten durch NIR-Strahlung durchgeführt wird.

10

15

20

25

30

TRADUCCION OFICIAL NO. 7968

de un documento escrito en Alemán, el cual para su identificación se sella con el sello de la traductora, lo mismo que la presente.-

REPUBLICA FEDERAL DE ALEMANIA

(escudo)

**Certificación de prioridad sobre la presentación de una
solicitud de patente**

Expediente: 199 35 539.8

Fecha solicitud: 30 de julio 1999

Solicitante/titular: Herberts GmbH & Co. KG, Wuppertal/DE

IPC: B 05 D 7/16

**Las hojas anexas son una reproducción correcta y exacta de los
documentos originales de esta solicitud de patente**

Munich, 20 de julio 2000

El Presidente de la Oficina Alemana de Marcas y Patentes

(E) Fdo.: firma ilegible

Faust

(Cinta y sello de oblea)

Oficina Alemana de Marcas y Patentes

LUZ ARRIAGA DE HERBER
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
Luz Arriaga de Herber
Resolución 108 000 000, 01/01/00

Reivindicaciones

1. Procedimiento para la preparación de recubrimientos en polvo, resistentes a la intemperie, para superficies metálicas o no metálicas, mediante aplicación de un compuesto de esmalte en polvo y su posterior fusión y endurecimiento, caracterizado porque se aplica un compuesto de esmalte en polvo que contiene las resinas de poliéster, su componente ácido solo o especialmente a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos, sus anhídridos y/o ésteres y como agente reticulador, resinas epóxicas multifuncionales de bajo peso molecular y porque la fusión y el endurecimiento se efectúan mediante radiación no ionizante (NIR)
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un compuesto de esmalte en polvo que contiene de 40 hasta 95% en peso de la resina de poliéster.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el poliéster es carboxifuncional.

LUZ APRIANA DE HERBER
TRADUCTORA INTERPRETE OFICIAL
F. Cu
Resolución No.599 Minjusticia

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones antecedentes, caracterizado porque las resinas de poliéster son a base de ácido tereftálico y/o isoftálico, sus anhídridos y/o ésteres.

ES TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA, de la cual se deja copia en los archivos de estas oficinas para su confrontación.

Bogotá, 24 de octubre 2000.

LUZ ARRIAGA DE HERBER
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
Luz Arriaga de Herber
Resolución No. 598 Minjusticia