



(19)

REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 412 555 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: A 97/2003
(22) Anmeldetag: 24.01.2003
(42) Beginn der Patentdauer: 15.09.2004
(45) Ausgabetag: 25.04.2005

(51) Int. Cl.⁷: **C09D 7/12**
C09D 5/03

(56) Entgegenhaltungen:
EP 493780A2 SU 1497200A JP 50010328A
RU 2030429 JP 63-288720

(73) Patentinhaber:
TIGERWERK, LACK- UND FARBENFABRIK
GMBH & CO. KG.
A-4600 WELS, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) KUNSTSTOFFBINDEMittel ZUR HERSTELLUNG VON PULVERLACKEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Kunststoffbindemittel zur Herstellung von Pulverlacken, das mit pyrogenen Oxiden des Siliziums, Aluminiums oder Titans, vorzugsweise pyrogener Kieselsäure, oder Mischungen hiervon mit Primärteilchengrößen zwischen 5 und 65 nm versetzt ist, dieses enthaltende Pulverlacke.

AT 412 555 B

Die Erfindung betrifft ein Kunststoffbindemittel zur Herstellung von Pulverlacken, diese enthaltende Pulverlacke und damit hergestellte Überzüge und Beschichtungen.

Pulverlacke sind seit langem als Beschichtungsmittel hoch geschätzt. Vor allem das Fehlen von Lösungsmitteln ist ökologisch wie ökonomisch höchst vorteilhaft.

5 Nach gängiger Praxis werden Kunststoffbindemittel, welche zusammen das Potential zu einer nachfolgenden Härtingsreaktion unter Wärmezufuhr oder Bestrahlung aufweisen, gemeinsam mit optional weiteren Stoffen wie Pigmenten, Füllstoffen und Additiven in feinteiliger Form innig gemischt und anschließend in einem Extruder unter Erwärmung zu einer homogenen plastischen Masse vermischt. Diese Masse wird abgekühlt, gebrochen, gemahlen und gesiebt und stellt dann
10 den Pulverlack dar.

Eine Besonderheit bei der Herstellung von Pulverlacken nach diesem zumeist benutzten Extrusionsverfahren ist der Umstand, dass dieses Verfahren ein kontinuierliches ist, bei welchem die zuvor als Batch innig vorvermengte Trockenmischung, die aber an dieser Stelle noch ein Diskontinuum darstellt, nach dem Durchlauf durch den Extruder idealerweise eine durch und durch perfekt
15 homogene Masse darstellen soll.

Dass die obige Forderung nach vollkommener Homogenität im Widerstreit zum Wunsch nach höchstmöglicher Wirtschaftlichkeit des Verfahrens steht, liegt auf der Hand. Dennoch ist es - da unvermeidlich - Stand der Technik, dass manche Pulverlackformulierung nach einer ersten Extrusion wegen technischer und/oder ästhetischer Mängel nach entsprechender Vorzerkleinerung des
20 Erstextrudats ein weiteres Mal über den Extruder muss. Die Mehrfachextrusion weist neben den wirtschaftlichen auch technische Nachteile auf. Die Gefahr einer unbeabsichtigten Kontamination der Pulverlackmasse durch formulierungsfremde Bestandteile - erkennbar beispielsweise an Kratern - wächst mit dem Ausmaß der erforderlichen Prozessschritte. Daneben besteht bei hitzhärtenden Formulierungen die Möglichkeit einer partiellen Vorreaktion während des Extrusionsschrittes. Mehrfache Extrusion kann in solchen Fällen natürlich zu einer vermehrten Vorreaktion der
25 Bindemittelpartner führen, was sich - neben erschwerter Vermahlbarkeit - als Qualitätsminderung darstellt. Üblicherweise sind Eigenschaften wie der Verlauf der Pulverlacke und ihre Fähigkeit zur Benetzung des Untergrundes reduziert.

Geht man davon aus, dass Schwierigkeiten, in nur einem Extrusionsschritt der Pulverlackmassen zu technisch und ästhetisch völlig zufrieden stellenden Pulverlacken zu gelangen, unter anderem mit einer möglicherweise zu geringen Systemviskosität der Mischung im Extruder in Zusammenhang stehen, bietet sich zur Anhebung der Systemviskosität die Mitverwendung von feinstteiligen Füllstoffen auf der Basis der pyrogenen Oxide des Siliziums, aber auch Aluminiums oder auch
30 Titans mit Teilchengrößen weit unter dem μm -Bereich.

35 Beispiele für hier in Rede stehenden Kunststoffbindemittel sind Kunstharze wie Polyester-, Poly(meth)acrylat-, Epoxidharze oder Mischungen hiervon und - üblicher Weise als Härter bezeichnete - Kunststoffbindemittel wie β -Hydroxyalkylamide, Triglycidylisocyanat, Diglycidylterephthalat, Triglycidyltrimellitat, Isocyanataddukte oder Mischungen hiervon. Unter den zur Herstellung von Pulverlacken verwendeten Kunstharzbindemitteln spielt die Klasse der Polyester auf Grund ihres ausgewogenen Eigenschaftsprofils und der daraus resultierenden breiten Anwendbarkeit eine besondere Rolle.

Unter der Bezeichnung „pyrogene Oxide“ werden hochdisperse Oxide zusammengefasst, die durch Flammenhydrolyse hergestellt werden und als solche hydrophil sind. Daneben gibt es auch Versionen, welche durch eine mehr oder weniger umfassende nachträgliche chemische Umsetzung ihrer oberflächlichen Hydroxylgruppen mit Organosiliziumverbindungen einen mehr oder
45 weniger ausgeprägten hydrophoben Charakter aufweisen.

Die größte Breite an technischen Anwendungen weist pyrogene Kieselsäure auf, sie wird - mehr als die anderen pyrogenen Oxide - in zahlreichen unterschiedlichen Feinheiten (durchschnittliche Partikelgrößen der verschiedenen Typen von ca. 7 - 40 nm) angeboten und ist als
50 solche hydrophil.

Die Mitverwendung solcher pyrogener Oxide in Pulverlackformulierungen ist Stand der Technik und wird aus vielerlei Gründen vorgenommen; zu nennen sind hier insbesondere die Verminderung einer allfälligen Ablaufneigung der Lacke beim Einbrennen oder die Verbesserung ihres Deckvermögens auf Kanten. Daneben stellen sie Füllstoffe mit besonders ausgeprägter Verstärkerwirkung
55 dar. Diese hochdispersen Stoffe werden der Trockenmischung der Pulverlackrohstoffe als Additiv,

also in geringer Menge, zugesetzt und nach dem Mischprozess durch anschließende Extrusion in die Masse eingearbeitet.

Entsprechende Versuche, einer nach nur einmaliger Extrusion zahlreiche Krater aufweisenden Pulverlackformulierung durch Zusatz von 0,75 % Aerosil® 200 (durch Flammenhydrolyse hergestellte, hochdisperse „pyrogene“ Kieselsäure von über 99,8 % SiO₂-Gehalt) - bezogen auf die Formulierung des Pulverlackes - zu perfektem Aussehen zu verhelfen, brachten bezüglich der zu beobachtenden Krater eine deutliche Verbesserung. Andererseits war festzustellen, dass die Oberfläche des Pulverlackes nunmehr andere Störungen aufwies: eine leichte Kräuselung, die dem Auge primär als geringerer Glanz erscheint, wie auch ein merklich schlechterer Verlauf. Diese Mängel ließen sich durch eine nochmalige Extrusion weitgehend eliminieren, doch ist die wiederholte Extrusion, wie zuvor ausgeführt, nicht wünschenswert.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Möglichkeit zu schaffen, die es gestattet, Pulverlacke ohne technische oder ästhetische Mängel mittels eines einzigen Extrusionsschrittes der zugrunde liegenden Trockenmischung bereitzustellen.

Die Lösung der Aufgabe besteht in überraschender Weise erfindungsgemäß darin, dass das Kunststoffbindemittel mit pyrogenen Oxiden des Siliziums, Aluminiums oder Titans oder Mischungen hiervon mit Primärteilchengrößen zwischen 5 und 65 nm versetzt ist. Ein solches Kunststoffbindemittel wird dann zur Herstellung von Pulverlacken eingesetzt. Das (die) dem Kunststoffbindemittel zugesetzte(n) pyrogene(n) Oxid(e) haben einerseits eine Verstärkerwirkung für das Kunststoffbindemittel und führen zu einer Steigerung der Viskosität des Kunststoffbindemittels. Andererseits bringt das vor seinem Einsatz zur Pulverlackherstellung mit pyrogenen Oxiden bereits versetzte Kunststoffbindemittel eine wesentlich verbesserte Verteilung von pyrogenen Oxiden im fertigen Pulverlack, als sie beim Zusetzen erst in den Trockenansatz eines Pulverlackes zu erzielen wäre.

Dieses Faktum ist deshalb überraschend, weil aufgrund von Herstellerangaben die Verwendung von Geräten mit hoher Scherrate (hochtourige Dissolver etwa) zur Dispergierung von Aerosil® - und sinngemäß auch für Aluminiumoxid C sowie Titandioxid P - in flüssigen Medien nötig ist, um diese feinstteiligen Stoffe so zu dispergieren, dass ihr technisches Potential ausgeschöpft werden kann, wobei in den anwendungstechnischen Hinweisen auch Details wie die Ausführung der Dissolver Scheibe, ihre Umfangsgeschwindigkeit, die Massetemperatur sowie die optionale Verwendung von Ultraschall behandelt werden (siehe dazu beispielsweise: Technical Bulletin Aerosil® No. 54, Degussa AG, Frankfurt, Deutschland, „Aerosil® for Unsaturated Polyester Resins and Vinyl Ester Resins“). Überraschend auch deshalb, da ganz offenkundig der Halbmondührer einer Laborapparatur zur Herstellung von Polyesterharzen im kg-Maßstab mit einer Drehzahl von lediglich ca. 60 - 100 min⁻¹ in Versuchen einer zugesetzten Aerosilmenge von 1% zu einer ungleich besseren Verteilung im finalen Pulverlack verhilft, als sie durch Zugabe einer äquivalenten Menge in der nicht erfindungsgemäßen, sondern dem Stand der Technik entsprechenden Weise, nämlich direkt in den Rohansatz des Pulverlackes, erreicht werden kann. Diese Tatsachen sind auch aus den nachfolgenden Beispielen erkennbar.

Überraschend ist weiterhin, dass ein aus dem erfindungsgemäßen Harz hergestellter Pulverlack nicht nur hinsichtlich seines Aussehens Vorteile gegenüber einem konventionell erzeugten zeigt, sondern diesen darüber hinaus auch in technischer Hinsicht noch übertrifft. Der so genannte „Wasserfleckentest“ (er ist Bestandteil der Qualitätsvorgaben der „Gütegemeinschaft für Stückbeschichtung“, e.V.), bei welchem pulverbeschichtete Prüfbleche mit wässrig befeuchtetem Filtrierpapier unter Verschluss 4 Stunden lang bei 60°C gehalten werden, um anschließend das Ausmaß einer unerwünschten resultierenden Aufhellung zu untersuchen, zeigt beispielsweise klare Vorteile für jenen Pulverlack, der aus dem erfindungsgemäßen Harz hergestellt wurde. Daneben sind Qualitätsmerkmale wie Flexibilität der Lackschichten (geprüft im reverse impact test) oder auch ihre Beständigkeit gegen Schnellwitterung (durchgeführt mit den UVB-313 Fluoreszenzlampen im Accelerated Weathering Tester der Fa. Q-Panel Comp.) den auf nicht erfindungsgemäße Weise hergestellten Pulverlacken zumindest ebenbürtig.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn gemäß der Erfindung das Kunststoffbindemittel mit pyrogener Kieselsäure versetzt ist. Erfindungsgemäß können die pyrogenen Oxide oberflächenbehandelt sein. Bevorzugter Weise ist es gemäß eines weiteren Merkmales der Erfindung, dass die Primärteilchengrößen des (der) pyrogenen Zusatzstoffe(s) zwischen 7 und 40 nm betragen.

Ferner besteht die Erfindung darin, dass der (die) pyrogene(n) Zusatzstoff(e) in einer Menge von 0,05 bis 10 %, vorzugsweise 0,25 bis 2,5, insbesondere 1 %, bezogen auf das Gewicht des Kunststoffbindemittels enthalten ist (sind). Die vorteilhafter Weise einzusetzende Menge an pyrogenen Oxiden hängt u.a. von der Art, der Teilchengröße sowie der chemischen Oberflächenbeschaffenheit der pyrogenen Zusatzstoffe ab.

Das Wesen der Erfindung wird - ohne die Erfindung damit einzuschränken - an Hand der nachstehenden Beispiele veranschaulicht.

Vergleichsbeispiel - carboxylgruppenhaltiges Polyesterharz (Harz 1) nicht erfindungsgemäß:

In einem 2-l-Reaktionsgefäß, ausgestattet mit einem Rührer mit halbmondförmigem Rührblatt, Temperaturfühler, partieller Rückflußkolonne, Destillationsbrücke und Inertgaseinleitung (Stickstoff) werden 552,05 g 2,2-Dimethylpropanediol 1,3 und 3,10 g Ethylenglykol vorgelegt und unter Zusatz von 20 g Wasser und Erwärmen auf maximal 140°C unter Stickstoffatmosphäre aufgeschmolzen. Unter Rühren werden dann 702,77 g Terephthalsäure sowie 0,1%, bezogen auf die Gesamtmenge des fertigen Harzes, Sn-haltigen Katalysators zugesetzt und die Massetemperatur schrittweise auf 240°C erhöht. Die Reaktion wird bei dieser Temperatur fortgesetzt, bis kein Destillat mehr entsteht und die Säurezahl des hydroxyfunktionellen Polyesterharzes < 10 mg KOH / g Polyesterharz ist.

Anschließend werden 207,68 g Isophthalsäure und 29,23 g Adipinsäure zugesetzt und die Veresterung bis zum Erreichen der gewünschten Säurezahl (etwa 33) fortgesetzt, wobei die Reaktion zuletzt durch die Anwendung von Vakuum, etwa 100 mbar, unterstützt wurde. Das fertige Harz 1 wies letztlich folgende Kennzahlen auf: SZ 33,4, OHZ 3,4.

Beispiel - carboxylgruppenhaltiges Polyesterharz (Harz 2) erfindungsgemäß:

Zum Ansatz der obigen ersten Reaktionsstufe, bestehend aus 2,2-Dimethylpropanediol 1,3, Ethylenglykol, Terephthalsäure und Sn-haltigem Katalysator, werden 13,19 g Aerosil® 200 hinzugefügt und das Ganze in analoger Weise wie zuvor zu einem hydroxyfunktionellen Polyesterharz umgesetzt.

Anschließend werden in analoger Weise wie oben Isophthalsäure und Adipinsäure zugesetzt und wie zuvor die Veresterung bis zum Erreichen der gewünschten Säurezahl (etwa 33) fortgesetzt. Das fertige Harz 2 wies letztlich folgende Kennzahlen auf: SZ 33,0, OHZ 3,7.

Unter Verwendung dieser zuvor auf eine Korngröße von < 2 mm zerkleinerten Polyesterharze wurden nach folgender Prüfrezeptur grüne Pulverlacke hergestellt:

ROHSTOFFE	PULVERLACK A Nicht erfindungsgemäß	PULVERLACK B Nicht erfindungsgemäß	PULVERLACK C Erfindungsgemäß
Harz 1	380	380	--
Harz 2	--	--	383,8
Primid XL 552	20	20	20
Byk 365	5	5	5
Benzoin	1	1	1
Heucodur Yellow G 9239	7,76	7,76	7,76
Bayferrox 130 B	1,23	1,23	1,23
Heliogen Green L 8731	8,44	8,44	8,44
Titan 2310	1,1	1,1	1,1
Portaryte B 10	74,5	74,5	74,5
Aerosil 200	--	3,8	--

Herstellung der Pulverlacke:

Die Rohstoffe der einzelnen Formulierungen wurden innig vorgemischt und anschließend über einen Extruder der Type Prism TSC 16 PC, Schneckenlänge = 24-facher Schneckendurchmesser, extrudiert (Temperierung der Heizzonen in Richtung des Materialflusses: 110, 120 und 130°C, Drehzahl 400 min⁻¹). Die gekühlten Extrudate wurden gebrochen, auf einer Sichter-
 5 mühle gemahlen und mit einer Kornobergrenze von 100 µm abgesiebt. Anschließend wurden die Pulverlacke mit einer Schichtdicke von ca. 80 µm (fertiger Lackfilm) auf chromatierte Aluminiumbleche von 0,7 mm Dicke appliziert und 10 Minuten bei 200°C im Umluftofen eingebrannt.

10 Bewertung der Pulverbeschichtungen, visuell:

15 Pulverlack A (nicht erfindungsgemäß)	zahlreiche Krater, sehr guter Glanz, Verlauf 7 nach PCI-Standard
Pulverlack B (nicht erfindungsgemäß)	kaum Krater, leichte Kräuselung (reduzierter Glanz), Verlauf 6 nach PCI-Standard
Pulverlack C (erfindungsgemäß)	keine Krater, sehr guter Glanz, Verlauf 8 nach PCI-Standard

20

Bewertung der Pulverbeschichtungen, technisch („Wasserfleckentest“):

25 Pulverlack A (nicht erfindungsgemäß)	Wahrnehmbare Aufhellung
Pulverlack B (nicht erfindungsgemäß)	Wahrnehmbare Aufhellung, gegenüber Pulverlack A geringfügig vermindert
Pulverlack C (erfindungsgemäß)	Aufhellung nahezu nicht wahrnehmbar

30

Der Pulverlack C aus Harz 2 (erfindungsgemäß) zeigt sich den Pulverlacken A und B aus Harz 1 klar überlegen, was den technischen Wert der Erfindung unter Beweis stellt.

PATENTANSPRÜCHE:

35

1. Kunststoffbindemittel zur Herstellung von Pulverlacken, **dadurch gekennzeichnet**, dass es mit pyrogenen Oxiden des Siliziums, Aluminiums oder Titans oder Mischungen hiervon mit Primärteilchengrößen zwischen 5 und 65 nm versetzt ist.
2. Kunststoffbindemittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass es mit pyrogener Kieselsäure versetzt ist.
3. Kunststoffbindemittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die pyrogenen Oxide oberflächenbehandelt sind.
4. Kunststoffbindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Primärteilchengrößen des (der) pyrogenen Zusatzstoff(e)s zwischen 7 und 40 nm betragen.
- 45 5. Kunststoffbindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass der (die) pyrogene(n) Zusatzstoff(e) in einer Menge von 0,05 bis 10 % bezogen auf das Gewicht des Kunststoffbindemittels enthalten ist (sind).
- 50 6. Kunststoffbindemittel nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass der (die) pyrogene(n) Zusatzstoff(e) in einer Menge von 0,25 bis 2,5 %, vorzugsweise 1 %, bezogen auf das Gewicht des Kunststoffbindemittels enthalten ist (sind).

55

KEINE ZEICHNUNG