

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **78200117.6**

⑤① Int. Cl.²: **C 08 G 18/80, C 08 G 18/79**

⑲ Anmeldetag: **25.07.78**

③① Priorität: **06.08.77 DE 2735497**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.02.79 Patentblatt 79/4

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB LU NL SE

⑦① Anmelder: **VEBA-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT**
Pawikerstrasse 30
D-4660 Gelsenkirchen-Buer(DE)

⑦② Erfinder: **Gras, Rainer, Dr.**
An der Ziegelei 91
D-4690 Herne 2(DE)

⑦② Erfinder: **Schmitt, Felix, Dr.**
Tiroler Weg 2
D-4352 Herten-Langenbochum(DE)

⑦② Erfinder: **Wolf, Elmar, Dr.**
Am Böckenbusch 3a
D-4690 Herne 2(DE)

⑦④ Vertreter: **Stell, Johanna et al,**
ZA-Gewerbliche Schutzrechte Postfach 2840
Herzogstrasse 28
D-4690 Herne 2(DE)

⑧④ **Pulverförmige Polyurethanlacke.**

⑥⑦ Gegenstand sind pulverförmige Polyurethanlacke aus hydroxylgruppenhaltigen Polyestern, Polyacrylaten oder Epoxidharzen und -Caprolactam- blockierten Polyisocyanaten, wobei als Polyisocyanatkomponente das Trisocyanatoisocyanurat des 3-Isocyanatomethyl- 3,5,5- trimethylcyclohexylisocyanat und gegebenenfalls Oligomere zusammen mit monomerem 3-Isocyanatomethyl- 3,5,5- trimethylcyclohexylisocyanat eingesetzt wird.

Besonders vorteilhaft wird das in situ hergestellte Isocyanat/Isocyanurat - Gemisch direkt eingesetzt.

EP 0 000 798 A1

Gelsenkirchen-Scholven, den 05.08.77

VEBA-CHEMIE Aktiengesellschaft
Gelsenkirchen-Buer

Pulverförmige Polyurethanlacke

Beschreibung und Beispiele

Es ist bereits bekannt, Pulverlacke aus hydroxylgruppenhaltigen Polyestern, Polyacrylaten und Epoxidharzen und Polyisocyanaten, deren Isocyanatgruppen blockiert sind, auf dem Lacksektor zur elektrostatischen Applizierung durch Bespritzen oder Besprühen der Substrate und nachfolgende Härtung anzuwenden.

Als Blockierungsmittel für die Isocyanatgruppen hat sich nach schlechten Erfahrungen mit Phenol im Hinblick auf die Geruchsbelästigung und Blasenbildung insbesondere ϵ -Caprolactam durchgesetzt (DT-OS 19 57 483).

Als Polyisocyanat wird wegen einer Reihe von Vorteilen insbesondere 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat, im folgenden IPDI genannt, eingesetzt (DT-AS 21 05 777).

Polyurethan-Pulverlacke auf Basis von mit ϵ -Caprolactam-blockiertem IPDI zeichnen sich gegenüber Polyurethanpulverlacken auf anderer Polyisocyanatbasis insbesondere durch gute

Wetterstabilität, Verlaufeigenschaften und Thermostabilität aus. Sie haben aber den Nachteil - verglichen z.B. mit Epoxidharzpulvern - daß die Härtingsbedingungen, d.h. die Härtingstemperatur und die Härtingszeit, relativ hoch liegen.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diese Nachteile abzubauen, z.B. durch Zusatz von die Härtingszeiten reduzierenden Katalysatoren. Wegen technologischer Nachteile konnten sich derartige Vorschläge nicht durchsetzen.

Verglichen mit den Epoxidharzpulverlacken, aber auch anderen, ist bei den Polyurethanen das Gewichtsverhältnis von Harz (Polyester) zu Härter deutlich auf die Seite des Härters hin verschoben. Diese Tatsache belastet nicht nur die Wirtschaftlichkeit von Pulverlacken auf Basis dieser Harzgruppe, sondern erfordert eine spezielle Einstellung seitens der Produktionsbetriebe auf diese Verhältnisse.

Diesen Nachteilen kann man auf zweierlei Weise begegnen. Da im Falle dieser Harzgruppe ein stöchiometrisches Verhältnis von Harz/Härter für die Einstellung des optimalen Eigenschaftsbildes erforderlich ist, läßt sich theoretisch das Verhältnis Harz/Härter zugunsten des Harzes dadurch verschieben, daß man versucht, den Gehalt an vernetzenden Isocyanatgruppen zu erhöhen und/oder den Gehalt an OH-Gruppen auf der Harzseite zu reduzieren. Beschreitet man den ersten Weg, so stellt man fest, daß auf der Basis der heute verwendeten Isocyanat-Urethanhärter eine Erhöhung der NCO-Konzentration im Härter die Lagerstabilität der fertigen Pulverlacke stark negativ beeinflußt. Die Reduzierung der OH-Zahl der Polyolkomponente des Polyesters führt

gewöhnlich zu einer Verringerung der Funktionalität der Polyolkomponente. Dadurch stellt sich eine Schwäche solcher Lacke bezüglich der Chemikalienbeständigkeit ein, die wünschenswerterweise durch eine höhere Funktionalität von der Härterseite ausgeglichen werden sollte.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß Pulverlacke aus einerseits hydroxylgruppenhaltigen, makromolekularen Verbindungen, wie Polyestern, Polyacrylaten und Epoxidharzen, und ϵ -Caprolactam-blockierten Polyisocyanaten die obengenannten Nachteile nicht oder in sehr abgeschwächter Form besitzen, wenn sie als Polyisocyanat das Triisocyanatoisocyanurat aus 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat und gegebenenfalls Oligomere zusammen mit monomerem 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind daher pulverförmige Pulyurethanlacke aus hydroxylgruppenhaltigen Polyestern, Polyacrylaten oder Epoxidharzen und ϵ -Caprolactam-blockierten Polyisocyanaten als Härungskomponente, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyisocyanatkomponente das Triisocyanatoisocyanurat des 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat und gegebenenfalls Oligomere zusammen mit monomerem 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat eingesetzt wird.

Dieses aliphatische Triisocyanatisocyanurat kann nach dem Verfahren der DT-OS 23 25 826 hergestellt werden. Ein weiter geeigneter Trimerisierungskatalysator ist auch in DT-OS 26 44 684 beschrieben. Die Trimerisierung kann in Substanz oder in inerten Lösungsmitteln vorgenommen werden. Zur Durchführung des Trimerisierungsverfahrens ist es wesentlich, die Reaktion bei einem

bestimmten NCO-Gehalt der Mischung abzuberechnen, und zwar vorzugsweise dann, wenn 30 - 60 % der NCO-Gruppen unter Trimerisierung reagiert haben. Das nicht umgesetzte Isocyanat wird dann durch Dünnschichtdestillation vom Triisocyanurat abgetrennt. Das so zugängliche Triisocyanatoisocyanurat wird im Gemisch mit isocyanuratfreiem Diisocyanat zur Blockierung mit ϵ -Caprolactam eingesetzt. Der Zusatz des isocyanuratfreien Diisocyanats gestattet auf einfache Weise die Eigenschaften der Verfahrensprodukte, insbesondere ihren Schmelzpunkt in gewünschter Weise zu variieren.

Es ist besonders vorteilhaft, in situ hergestelltes Triisocyanatoisocyanuratgemisch, das u.a. noch andere Oligomere des Diisocyanats enthalten kann, direkt mit ϵ -Caprolactam im Gemisch mit dem monomeren Diisocyanat einzusetzen.

Der Einsatz von Triisocyanatoisocyanurat und Diisocyanat erfolgt im Gewichtsverhältnis von etwa 80:20 bis 30:70.

Auch das nicht vollständig mit ϵ -Caprolactam blockierte Isocyanuratgruppen aufweisende Diisocyanat ist zur Herstellung der erfindungsgemäßen pulverförmigen Überzugsmittel geeignet, jedoch darf nicht mehr als eine Isocyanatgruppe pro Molekül frei vorliegen, da sonst bereits beim Vermischen der Komponenten Vernetzung eintritt.

Die zu verwendenden hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen enthalten als wesentliche Bestandteile einkondensiert:

1. cyclische Polycarbonsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Benzol-1,3,5-tricarbonsäure, Trimellithsäureanhydrid, Dimethylterephthalat (DMT);

2. Diöle, z.B. Glykol, 1,2-Propandiol, 1,3 Butandiol, 1,4-Butandiol, 2,2-Dimethylpropandiol, Hexandiol-1,6, 4,4'-Dihydroxydicyclohexylpropan-2,2, Cyclohexandiol, Diäthylenglykol und bisäthoxyliertes 4,4'-Dihydroxydiphenyl-2,2-propan, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan;
3. Polyole, wie Glycerin, Hexantriol, Pentaerythrit, Trimethylolpropan, Trimethyloläthan.

Anteilmäßig können die Polyester auch monofunktionelle Carbonsäuren, z.B. Benzoesäure, sowie acyclische Polycarbonsäuren, wie Adipinsäure, 2,4,4- (2,2,4)-Trimethyladipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandicarbonsäure. Die Polyester werden in an sich bekannter Weise durch Verestern oder Umestern, gegebenenfalls in Gegenwart üblicher Katalysatoren, hergestellt, wobei durch geeignete Wahl des COOH/OH-Verhältnisses Endprodukte erhalten werden, deren Hydroxylzahl zwischen etwa 40 und 240, bevorzugt zwischen etwa 40 und etwa 150, liegt.

Die Erweichungstemperaturen der Polyester müssen so niedrig liegen, daß sie sich bei Temperaturen zwischen etwa 70°C und 120°C mit den zur Herstellung der erfindungsgemäßen Überzugsmittel notwendigen Zusätzen verarbeiten lassen. Die Erweichungspunkte müssen andererseits so hoch liegen, daß die aus den Polyestern gewonnenen erfindungsgemäßen Überzugsmittel zu nicht klumpenden, frei fließenden Pulvern mit einer Teilchengröße von etwa 20 bis etwa 120 μ vermahlen werden können.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können in geeigneten Mischaggregaten, z.B. in Rührkesseln oder Mischschnecken, hergestellt werden. Auch übliche Zuschlagstoffe, wie Pigmente, Verlaufmittel, Weichmacher, Füllstoffe und Katalysatoren, können ebenfalls in einfacher Weise ohne Verwendung von Lösungsmitteln

zugemischt werden. Die pulverförmigen Überzugsmittel lassen sich leicht in üblicher Weise, d.h. z.B. in einem Wirbelbett oder durch elektrostatisches Aufsprühen, verarbeiten; durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb etwa 150°C, vorzugsweise zwischen etwa 160 und 200°C, werden Überzüge mit hervorragenden Eigenschaften erhalten.

Die technischen Vorteile der erfindungsgemäßen Pulverlacke aus hydroxylgruppenhaltigen Harzen und ϵ -Caprolactam-blockierten, Isocyanuratstrukturen enthaltenden Polyisocyanaten gegenüber dem Stand der Technik sind folgende:

1. Höherer Gehalt an NCO-Gruppen bei vergleichbarer oder verbesserter Lagerstabilität;
2. Erhöhung der Vernetzungsdichte im gehärteten Polyurethan und damit bessere Anpassung an Polyole mit niedriger OH-Zahl;
3. Reduzierung der Härtingszeiten;
4. Reduzierung der minimal notwendigen Härtungstemperaturen.

BeispieleA. Herstellung der Polyester

A-1 6,75 Mol (1323 g) Dimethylterephthalat, 2,25 Mol (373,5 g) Terephthalsäure, 6 Mol (624 g) 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, 1 Mol (134 g) Trimethylolpropan und 3,0 Mol (432 g) 1,4-Dimethylolcyclohexan wurden in einem 5 l Glaskolben zusammengegeben und mit Hilfe eines Ölbad es erwärmt. Nachdem die Stoffe zum größten Teil aufgeschmolzen waren, wurde bei einer Temperatur von 160°C 0,1 Gew.-% Dibutylzinnoxid als Veresterungskatalysator zugesetzt. Innerhalb von 3 h wurde die Sumpftemperatur langsam auf 185°C erhöht. Die weitere Temperaturerhöhung auf maximal 230°C Sumpftemperatur erfolgte innerhalb von weiteren 8 h, wobei die Aufheizgeschwindigkeit sich an der Methanol-/Wasserabscheidung orientierte. Der Polyester wurde anschließend auf ca. 210°C abgekühlt und durch Evakuierung bei ca. 1 mm Hg weitgehend von flüchtigen Anteilen befreit. Während der gesamten Kondensationszeit wurde das Sumpfprodukt verhalten gerührt. Ein Stickstoffstrom von ca. 30 l/h sorgte für die bessere Austragung von Methanol und Wasser.

Physikalische und chemische Daten:

OH-Zahl	48 mg KOH/g
Säurezahl	3,5 mg KOH/g
Schmelzpunkt (Kofler)	85 - 88°C
Glasumwandlungstemperatur/DTA	52 - 62°C
Viskosität bei 160°C	ca. 70000 cSt.

A-2 9 Mol (1746 g) Dimethylterephthalat, 4 Mol (416 g) 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, 3,75 Mol (540 g) 1,4-Dimethylolcyclohexan und 2,5 Mol (335 g) Trimethylolpropan wurden, wie in A-1 beschrieben, unter der katalytischen Einwirkung von 0,05 Gew.% Dibutylzinnoxid der Veresterung unterworfen. Die erste Methanolabspaltung trat bei ca. 170°C Sumpftemperatur auf. Die Umesterung war nach ca. 14 h abgeschlossen, wobei bei einer maximalen Temperatur in der Schlußphase von 220°C umgeestert wurde.

Nach der Vakuumbehandlung (siehe A-1) und dem Abkühlen wurden die folgenden chemischen und physikalischen Daten ermittelt

OH-Zahl	100 mg KOH/g
Säurezahl	<1 mg KOH/g
Schmelzpunkt (Kofler)	85 - 91°C
Glasumwandlungstemperatur/DTA	42 - 54°C
Viskosität bei 160°C	ca. 19000 cSt.

B. Herstellung des Triisocyanatoisocyanurat/Isocyanat-Gemisches

B-1 100 Gew.-Teile 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat wurden mit 0,75 Gew.-Teilen Triäthylamin, 0,5 Gew.-Teilen Äthylenimin versetzt und auf 60°C erwärmt. Nach 3 h setzte die Trimerisierung unter Wärmeentwicklung ein. Durch geeignete Kühlung wurde die Temperatur des Reaktionsmediums auf maximal 105°C gehalten. Nach 75 min betrug die Temperatur des Reaktionsmediums wieder 60°C. Der NCO-Gehalt betrug 28,5 %. Dieses Gemisch aus trimerisiertem und monomerem IPDI wurde einer Aufarbeitung in einem Dünnschichtverdampfer unterworfen. Das weitgehend von monomerem IPDI befreite Oligomergemisch wies einen NCO-Gehalt von 18,0 % auf und enthielt noch 1 % monomeres IPDI.

B-2 100 Gew.-Teile 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat wurden mit 0,5 Gew.-Teilen eines Katalysatorsystems aus 2 Gew.-Teilen Propylenoxid-1,2 und 1 Gew.-Teil 1,4-Diazabicyclooctan-(2,2,2) 3 h bei 120°C erhitzt. Während dieser Zeit fiel der NCO-Gehalt von 37,8 % (100 % IPDI) auf 28,4 % (50 % IPDI-Umsatz). Zur Desaktivierung des Katalysators wurde das Reaktionsgemisch auf 40°C abgekühlt und bei dieser Temperatur 1/2 h mit Stickstoff gestrippt. Dabei veränderte sich der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches noch geringfügig auf 28,2 %.

B-3 100 Gew.-Teile IPDI wurden mit 0,75 Gew.-Teilen eines Katalysatorsystems aus 2 Gew.-Teilen Propylenoxid und 1 Gew.-Teil 1,4-Diazabicyclooctan-(2,2,2) 2 h bei 120°C erhitzt. In dieser Zeit fiel der NCO-Gehalt von 37,8 % auf 29,4 %. Zur Desaktivierung des Katalysators wurde bei 120°C und 30 Torr 15 Minuten evakuiert. Während dieser Zeit veränderte sich der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches auf 27 %.

C. Blockierte Isocyanatkomponente

C-1 In einem 2 l Planschliffkolben wurde das festetrimmerisierte 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat nach B-1 bei Temperaturen von 110 - 120°C in monomerem IPDI unter Rühren gelöst. Die Lösung wurde anschließend auf 75°C abgekühlt und das geschmolzene ϵ -Caprolactam zugegeben. Innerhalb von 10 Minuten stieg die Temperatur im Reaktionsmedium auf ca. 150°C durch die exotherme Additionsreaktion an. Nachdem die Temperatur auf ca. 110°C abgefallen war, wurde zur Vervollständigung der Reaktion noch 1 h bei 100 - 110°C getempert.

Die Zusammensetzung und die chemischen und physikalischen Daten der Härter (blockierte Polyisocyanate) C-1.1 und C-1.2 sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Zusammensetzung, chemische und physikalische Daten verschiedener ϵ -Caprolactam blockierter Isocyanathärter auf Basis von IPDI und Isocyanurat (C-1.1 und C-1.2)

	Zusammensetzung			chemische und physikalische Daten			
	IPDI	Iso- cyanurat	ϵ -Capro- lactam	lat.NCO- Gehalt	freier NCO-Geh.	Schmelz- punkt (Kofler)	Glasum- wandl.- temp. (DTA)
Härter C-1.1	19,8 %	40,4 %	39,8 %	14,8 %	0,4 %	105-117°C	54-77°C
Härter C-1.2	37,2 %	16,8 %	46,0 %	17,1 %	0,6 %	66- 75°C	34-54°C

C-2 Zu jeweils 100 Gew.-Teilen des nach B-2 und B-3 hergestellten Isocyanatoisocyanurat-Gemisches wurden bei 100°C 76,5 bzw. 72,6 Gew.-Teile ϵ -Caprolactam portionsweise so zugegeben, daß die Reaktionstemperatur nicht über 120°C anstieg. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch noch 2 h bei 120°C gehalten.

Die Zusammensetzung und die chemischen und physikalischen Daten der Härter C-2.1 und C-2.2 sind in der zusammengefaßt.

Tabelle 2

Zusammensetzung, chemische und physikalische Daten verschiedener ϵ -Caprolactam blockierter Isocyanathärter auf Basis von IPDI und Isocyanurat (C-2.1 und C-2.2)

	Zusammensetzung			chemische und physikalische Daten			
	IPDI	Iso- cyanurat	ϵ -Capro- lactam	lat.NCO- Gehalt	freier NCO-Geh.	Schmelz- punkt (Kofler)	Glasum- wandl.- temp- (DTA)
Härter C-2.1 (nach B-3)	24,8 %	33,7 %	41,5 %	15,4 %	0,5 %	85-92°C	46-60°C
Härter C-2.2 (nach B-2)	29,7 %	27,0 %	43,3 %	16,0 %	0,7 %	78-83°C	44-55°C

C-3 - Vergleich

12 Mol (2664 g) monomeres IPDI und 6 Mol Diäthylenglykol (636 g) wurden in einem geeigneten Rührkolben gemischt und langsam auf ca. 70°C erwärmt. Bei dieser Temperatur setzte unter erheblicher Wärmetönung die Addition des Isocyanates an das Diol ein. Das Reaktionsgefäß wurde während der Addition im Eisbad gekühlt, so daß die Temperatur des Reaktionsgemisches nur auf ca. 100°C anstieg. Anschließend wurde noch 2 h bei 100°C zur Vervollständigung der Reaktion nachgeheizt. Der NCO-Gehalt betrug dann 15,1 %.

Nun wurde auf 80°C abgekühlt und die dem Gehalt an Isocyanat stöchiometrische Menge ϵ -Caprolactam zugegeben. Durch die ebenfalls exotherme Reaktion stieg die Temperatur auf 105°C an. Die hochviskose Schmelze wurde noch 5 h bei 100°C nachbehandelt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Der nahezu farblose Feststoff hatte einen Erweichungspunkt von 83°C und einen NCO-Gehalt von 0,3 %

Beispiel 1 - Polyurethan-Pulverlacke

Die Herstellung des Pulverlackes erfolgte in der dem Stand der Technik entsprechenden Weise. Sie soll deshalb nur kurz beschrieben werden.

Die Zusammensetzung entsprach der folgenden Rezeptur:

52,5 % Polyester A-1

12,4 % Härter C-2.1

34,6 % Weißpigment, TiO_2 , Kronos RN 57 P

0,5 % lackverträgliches Polyacrylat, Acronal 4 F

Zuerst wurde ein Masterbatch des Verlaufmittels im Polyester hergestellt. Masterbatch, Polyester, Härter und Pigment wurden in einem Feststoffmischer innig vermengt und anschließend bei einer Massetemperatur von 95 - 100°C extrudiert. Die erstarrte Schmelze wurde auf eine Korngröße $\leq 100 \mu$ gemahlen, und der Pulverlack elektrostatisch auf 1 mm Stahlprüfbleche appliziert.

Die Lacke wurden unter verschiedenen Härtingsbedingungen eingebrannt und nach 24 h einer lacktechnischen Abprüfung unterworfen.

Bei dieser Art von Systemen ist die Elastizität, die meßtechnisch durch die Erichsentiefung erfaßt wird, ein guter Parameter für die Beurteilung des Grades der Aushärtung.

Tabelle 3 - Prüfergebnisse der Pulverlacke Beispiel 1

Härtungs- bedingung	SD	HK	GS	KS	GG ₂₀	GG ₄₅	GG ₆₀	ET
200°C, 20'	50-70	183	0	80	68	61	97	10,4
15'	50-60	183	0	80	68	61	98	10,8
12'	50-60	187	0	80	67	60	97	11,2
10'	50-60	185	0	80	65	60	96	9,4

Härtungs- bedingung	SD	HK	GS	KS	GG ₂₀	GG ₄₅	GG ₆₀	ET
180°C, 30'	70-80	182	0	60	69	60	94	11,1
25'	60-70	190	0	80	71	58	96	11,7
20'	70-80	192	0	50	71	58	97	11,6
15'	70-80	197	0	60	51	59	97	8,0
10'	60-80	195	0	40	61	60	96	1,9
170°C, 30'	60-70	187	0	50	60	61	97	8,7
20'	60-70	188	0	40	60	61	95	5,1

Beispiel 2 - Vergleichsbeispiel

In diesem Beispiel werden zwei Polyurethan-Pulverlacke beschrieben. Die Ergebnisse machen die Unterschiede zwischen den erfindungsgemäßen Lacken und den Überzügen auf der Basis der Isocyanat-urethan-addukte deutlich.

Mit der im Beispiel 1 beschriebenen Technologie wurden Pulverlacke der folgenden Rezepturen hergestellt und auf 1 mm Stahlblechen appliziert.

Rezeptur I - Vergleich:

38,0 % Polyester A-2
 27,5 % Härter C-3
 34,0 % Weißpigment, TiO₂, Kronos RN 57 P
 0,5 % lackverträgliches Polyacrylat, Acronal 4 F

Rezeptur II - Erfindung

44,1 % Polyester A-2
 22,0 % Härter C-2.1
 33,4 % Weißpigment, TiO₂, Kronos RN 57 P
 0,5 % lackverträgliches Polyacrylat, Acronal 4 F

Tabelle 4 - Prüfergebnisse des Pulverlackes Beispiel 2,
Rezeptur I (Vergleich)

Härtungs- bedingung	SD	HK	GS	KS	GG ₂₀	GG ₄₅	GG ₆₀	ET
200°C, 20'	40-60	185	0	60	59	56	83	8,1
15'	40-60	189	0	70	62	54	84	4,0
12'	50-60	183	0	70	53	55	84	5,3
10'	50-60	184	0	60	57	56	85	3,5
8'	50-60	184	0	30	55	55	86	2,5
180°C, 30'	60-70	189	0	70	66	59	84	4,1
25'	60-70	197	0	50	64	55	92	3,0
20'	60-80	188	0	40	53	55	91	1,7
15'	50-70	194	0	40	67	52	89	1,8
10'	50-70	194	0	20	58	55	91	0,5
170°C, 30'	40-60	183	0	50	55	56	90	2,5
20'	50-70	185	0	10	56	58	89	0,5

Tabelle 5 - Prüfergebnisse des Pulverlackes Beispiel 2,
Rezeptur II (Erfindung)

Härtungs- bedingung	SD	HK	GS	KS	GG ₂₀	GG ₄₅	GG ₆₀	
200°C, 20'	50-60	194	0	80	70	57	95	10,1
15'	50-70	196	0	50	76	57	97	7,5
12'	50-70	198	0	50	59	58	97	6,8
10'	50-60	195	0	70	72	59	95	9,7
8'	50-60	190	0	70	70	58	94	10,1
180°C, 30'	60-70	197	0	60	74	59	82	6,8
25'	60-70	206	0	50	77	58	78	7,8
20'	60-70	204	0	40	73	59	80	5,8-8,6
15'	50-70	208	0	30	73	59	83	5,5
10'	60-70	205	0	10	78	60	85	1,0
170°C, 30'	60-70	200	0	30	75	59	85	5,0-10,0
20'	60-80	205	0	20	75	58	88	3,0

Beispiel 3 - Polyurethan-Pulverlack

Mit der in Beispiel 1 beschriebenen Technologie wurde ein Polyurethan-Pulverlack der nachstehenden Formulierung hergestellt, auf 1 mm Stahlblech appliziert und unter verschiedenen Bedingungen gehärtet.

Rezeptur: 45,3 % Polyester A-2
 20,2 % Härter C-1.2
 34,0 % Weißpigment, TiO_2 , Kronos RN 57 P
 0,5 % lackverträgliches Polyacrylat, Acronal 4 F

Tabelle 6 - Prüfergebnisse des Pulverlackes Beispiel 3

Härtungs- bedingung	SD	HK	GS	KS	GG ₂₀	GG ₄₅	GG ₆₀	ET
200°C, 15'	50-60	190	0	80	75	62	99	9,7
12'	50-60	190	0	80	76	61	98	10,0
10'	50-60	186	0	50	75	61	99	7,0-9,4
8'	50-60	189	0	60	75	61	99	5,0-6,0
180°C, 20'	50-60	202	0	70	85	61	95	9,1
15'	50-60	195	0	40	83	60	99	4,5
12'	50-60	195	0	20	83	60	99	0,8
10'	50-60	196	0	20	77	62	99	0,7
170°C, 30'	50-60	195	0	80	79	59	98	7,0-9,7
20'	50-60	196	0	70	78	58	97	7,0

Beispiel 4 - Klarlack

100 Gew.-Teile des Polyesters A-2 wurden mit 46,8 Gew.-Teilen des mit ϵ -Caprolactam blockierten Isocyanat-isocyanurat-Gemisches des IPDI, hergestellt nach C-2.2, und 0,73 Gew.-Teilen Silikonöl in der Schmelze bei Temperaturen von 120 - 140°C mit einem Intensivrührer homogenisiert. Nach dem Erkalten wurde die homogene Schmelze gebrochen und anschließend mit einer Stiftmühle auf eine Korngröße $< 100 \mu$ gemahlen. Das so hergestellte Klarlack-Pulver wurde mit einer elektrischen Pulverspritze bei 60 kV auf mit Zinkphosphat geprimerte Eisenbleche appliziert und in einem Umlufttrockenschrank bei Temperaturen zwischen 180 und 200°C eingebrannt.

Tabelle 7 - Prüfergebnisse des Klarlackes Beispiel 4

Härtungs- bedingung	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.
200°C, 15'	30-50	204	125	10,2	0	>82
190°C, 20'	40-60	200	125	10,0	0	>82
15'	30-50	198	111	9,5	0	>82
180°C, 20'	40-60	195	125	9,8	0	>82

Beispiel 5 - Klarlack

Der Polyester A-2 wurde mit dem in C-2.1 beschriebenen Härter in äquivalenter Menge umgesetzt und, wie in Beispiel 4 beschrieben, hergestellt.

Rezeptur: 100,00 Gew.-Teile Polyester A-2
 48,00 Gew.-Teile blockiertes isocyanat-
 isocyanurat nach C-2.1
 0,74 Gew.-Teile Silikonöl OL

Der Klarlack wurde, wie in Beispiel 4 beschrieben, appliziert und im Umlufttrockenschrank zwischen 180 und 200°C eingebrannt.

Tabelle 8 - Prüfergebnisse des Klarlackes Beispiel 5

Härtungs- bedingungen	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.
200°C, 15'	35-50	202	111	10,4	0	>82
190°C, 20'	35-60	200	125	10,2	0	>82
15'	30-50	199	125	9,9	0	>82
180°C, 20'	40-55	197	125	9,7	0	>82

Erklärung der in den Tabellen 3 - 8 benutzten Abkürzungen

SD	=	Schichtstärke in μm
HK	=	Härte nach König in sec (DIN 53 157)
HB	=	Härte nach Buchholz (DIN 53 153)
GS	=	Gitterschnitt (DIN 53 151)
KS	=	Kugelschlag in inch·lb
ET	=	Tiefung nach Erichsen in mm (DIN 53 156)
GG	=	Glanz nach Gardner (ASTM-D-523)
Imp.rev.	=	Impact reverse in inch·lb

Gelsenkirchen-Scholven, den 05.08.77

VEBA-CHEMIE Aktiengesellschaft
Gelsenkirchen-Buer

Pulverförmige Polyurethanlacke

Patentanspruch

Pulverförmige Polyurethanlacke aus hydroxylgruppenhaltigen Polyestern, Polyacrylaten oder Epoxidharzen und ϵ -Caprolactamblockierten Polyisocyanaten, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß als Polyisocyanatkomponente das Triisocyanatoisocyanurat des 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat und gegebenenfalls Oligomere zusammen mit monomerem 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat eingesetzt wird.