

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: **78200151.5**

⑥ Int. Cl.2: **C 09 D 3/58, C 08 G 59/40**

⑳ Anmeldetag: **22.08.78**

③① Priorität: **25.08.77 DE 2738270**
10.08.78 DE 2835029

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **07.03.79**
Patentblatt 79/5

④④ Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB LU NL**

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)
Erfinder: **Obendorf, Johann, Dr., Pastorsbusch 40,**
D-4270 Dorsten (DE)
Erfinder: **Schott, Ansgar, Dr., Steinring 70, D-4630**
Bochum (DE)
Erfinder: **Wohlf, Elmar, Dr., Am Böckenbusch 3a, D-4690**
Herne 2 (DE)

⑦④ Vertreter: **Knless, Friedrich, Dr et al, ZA-Gewerbliche**
Schutzrechte Postfach 28400 Herzogstrasse 28,
D-4690 Herne 2 (DE)

④⑤ **Pulverförmige Überzugsmittel und deren Anwendung.**

⑤⑦ Gegenstand der Erfindung sind pulverförmige Überzugsmittel mit hoher Lagerstabilität und einer Korngrösse kleiner als 0,25 mm aus 1,2-Epoxidverbindungen mit mehr als einer 1,2-Epoxidgruppe im Molekül und einem unteren Aufschmelzpunkt $>40^{\circ}\text{C}$ und einem Härtungsmittel bestehend aus mit Imidazolin und/oder Tetrahydropyrimidinen blockierten Polyisocyanaten sowie üblichen Lackzusätzen und Verfahren zur Anwendung dieser Überzugsmittel.

EP 0 000 971 A1

Gelsenkirchen-Scholven, den 12. Aug. 1978

Veba-Chemie Aktiengesellschaft
Gelsenkirchen-Buer

Pulverförmige Überzugsmittel und deren Anwendung

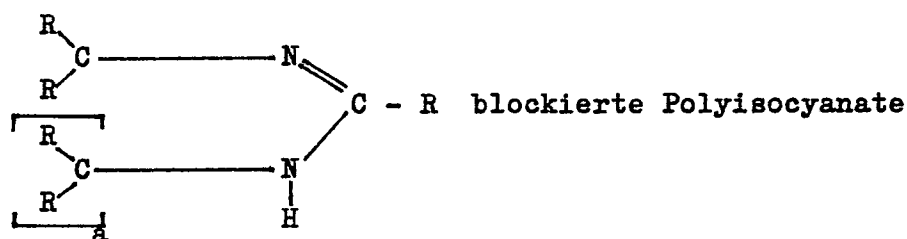
5 Beschreibung und Beispiele

Es sind bereits verschiedene heißhärtbare Epoxidharzmassen beschrieben worden. Dicyandiamid und Polycarbonsäureanhydride sind die am häufigsten verwendeten Epoxidharz-Heißhärter. Sowohl die Polycarbonsäureanhydrid- wie auch die Dicyandiamid/Epoxid-
10 Gemische sind bei Raumtemperatur nahezu unbegrenzt lagerstabil, sie besitzen jedoch den Nachteil, daß zu ihrer Aushärtung zu hohe Temperaturen bzw. zu lange Härungszeiten benötigt werden. In der DE-OS 22 48 776 wird als wesentlicher technischer Fortschritt herausgestellt, daß bei Verwendung von Imidazolin-
15 Derivaten als Härter in Epoxidharz-Pulver-Lacken die erforderlichen Härtungstemperaturen und -zeiten wesentlich niedriger bzw. kürzer als bei mit gebräuchlichen Härtern (wie Polycarbonsäureanhydride und Dicyandiamid) formulierten Pulver-Lacksystemen sind.

20 Es besteht weiter großes Interesse an Härtern, deren Gemische mit 1,2-Epoxidverbindungen lagerstabil sind und auch bei erhöhten Temperaturen schnell aushärten.

Es wurden nun Härter/1,2-Epoxidverbindungskombinationen gefunden, die in überraschender Weise die wichtigsten vorteilhaften Eigenschaften der oben angeführten Härtungsmittel in sich vereinigen,
25 ohne deren Nachteile zu besitzen.

Gegenstand der Erfindung sind pulverförmige Überzugsmittel mit hoher Lagerstabilität und einer Korngröße kleiner als 0,25 mm, vorzugsweise zwischen 0,02 und 0,06 mm, auf der Grundlage von 1,2-Epoxidverbindungen mit mehr als einer 1,2-Epoxidgruppe im Molekül und einem unteren Aufschmelzpunkt von $>40^{\circ}\text{C}$, Här-
 5 mitteln und üblichen Lackzusätzen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das Überzugsmittel als Härtungsmittel mit cyclischen Amidinen der allgemeinen Formel



enthält, worin a 1 oder 2, R gleiche oder verschiedene Substituen-
 ten aus der Gruppe Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Arylrest und gegebenenfalls 2 geminale oder vicinale R's gemein-
 sam Bestandteil eines unsubstituierten oder alkylsubstituierten
 Cycloalkylringes sind, wobei das Härtungsmittel zu 2 - 15 Gew.%,
 15 bezogen auf die Menge an fester 1,2-Epoxidverbindung, in dem Über-
 zugsmittel vorhanden ist. Die erfindungsgemäßen Härter sind mit
 den meisten Epoxidharzen ausgezeichnet verträglich und liefern
 bei erhöhten Temperaturen homogene Schmelzen, die sehr gut zur
 Herstellung von Sinterpulvern geeignet sind. Die erfindungsgemäß
 20 härtbaren Gemische sind bei Zimmertemperatur lagerstabil; die
 Aushärtungszeiten liegen im Temperaturintervall von $140 - 200^{\circ}\text{C}$
 innerhalb von 25 - 5 Minuten. Der Härtungsmechanismus ist mut-
 maßlich komplex. Einmal wird die Homopolymerisation der 1,2-
 Epoxidgruppen durch den basischen N der erfindungsgemäßen Ver-
 25 bindungen katalysiert, zum anderen erfolgt bei der Härtung eine
 Deblockierung der Härter in die cyclischen Amidine und die Poly-
 isocyanate. Das in Freiheit gesetzte Amidin katalysiert wiederum
 die Homopolymerisation der 1,2-Epoxidgruppen, während die frei-
 gewordenen NCO-Gruppen mit den OH-Gruppen des Epoxidharzes über

5 eine NCO/OH-Reaktion unter Bildung von Urethanbindungen reagieren. Auch darf die Oxazolidinon-Bildung durch Reaktion von NCO-Gruppen mit Epoxid-Gruppen nicht vernachlässigt werden. Die gehärteten Überzüge bzw. Beschichtungen zeichnen sich durch sehr gute chemische und mechanische Eigenschaften aus.

10 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Gemische, die als Pulverlacke Verwendung finden sollen, eignen sich besonders hydroxylgruppenhaltige 1,2-Epoxidverbindungen mit mehr als einer 1,2-Epoxidgruppe im Molekül und einem unteren Aufschmelzpunkt von $> 40^{\circ}\text{C}$, also Verbindungen, die diesen Charakteristika entsprechen, sind einmal Polyepoxidverbindungen, die bei 40°C und darunter fest sind, wobei darunter höhermolekulare Verbindungen (sogenannte Festharze) fallen, und solche, die infolge ihres symmetrischen Aufbaus bzw. der Größe der an die 1,2-Epoxidgruppe gebundenen Kohlenstoffsysteme fest sind und zum anderen solche, die durch
15 Reaktion von flüssigen 1,2-Epoxidverbindungen mit mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül mit primären oder sekundären Aminen in solcher Menge hergestellt worden sind, daß das Addukt im Durchschnitt noch eine 1,2-Epoxidgruppe pro Molekül enthält.

20 Die 1,2-Epoxidverbindungen können sowohl gesättigt als auch ungesättigt sowie aliphatisch, cyclialiphatisch, aromatisch und heterocyclisch sein. Sie können weiterhin solche Substituenten enthalten, die unter den Mischungs- und Reaktionsbedingungen keine störenden Nebenreaktionen verursachen. Keine Nebenreaktionen rufen Alkyl- oder Arylsubstituenten, Ätergruppierungen und
25 ähnliche hervor.

Von den Festharzen werden für diesen Anwendungszweck 1,2-Epoxidverbindungen mit mehr als einer Epoxidgruppe im Molekül bevorzugt, deren Epoxyäquivalentgewicht zwischen 500 - 2 000 liegt.
30 Diese sind die festen, polymeren Polyglycidylpolyäther von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, die z.B. erhalten werden durch Reaktion von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan mit Epichlorhydrin

in Molverhältnissen von 1 : 1,9-1,2 (in Anwesenheit eines Alkalihydroxids im wässrigen Medium). Polymere Polyepoxide dieser Art können auch erhalten werden durch Umsetzung eines Polyglycidyläthers von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan mit
5 weniger als der äquimolekularen Menge an zweiwertigem Phenol, vorzugsweise in Anwesenheit eines Katalysators, wie eines tertiären Amins, eines tertiären Phosphins oder eines quaternären Phosphoniumsalzes. Das Polyepoxid kann auch ein fester epoxidierter Polyester sein, der beispielsweise erhalten wurde durch Umsetzung
10 eines mehrwertigen Alkohols und/oder einer mehrbasischen Carbon-säure bzw. deren Anhydrid mit einem niedermolekularen Polyepoxid. Beispiele für derartige Polyepoxide mit niedrigem Molekulargewicht sind flüssige Diglycidyläther von 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan, Diglycidylphthalat, Diglycidyladipat, Diglycidyltetrahydrophthalat,
15 Diglycidylhexahydrophthalat, Diglycidylmaleat und der 3,4-Epoxy-cyclohexylmethylester von 3,4-Epoxycyclohexancarbonsäure.

Gemische aus festen Polyepoxiden können ebenfalls verwendet werden, z.B. ein Gemisch aus einem Polyepoxid, dessen Schmelzpunkt zwischen 120 und 160 °C liegt und einem Polyepoxid mit einem
20 Schmelzpunkt zwischen 60 und 80 °C (Schmelzpunkt wird bestimmt nach der Quecksilbermethode von Durrans). Geeignete Mischungen enthalten zwischen 30 und 50 Gew.% eines festen Polyglycidyl-äthers von 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan mit einem Epoxyäqui-valentgewicht zwischen 1650 und 2050 und einem Schmelzpunkt von
25 120 bis 160 °C und zwischen 50 und 70 Gew.% eines festen Poly-glycidylpolyäthers von 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan mit einem Epoxyäquivalentgewicht zwischen 450 und 525 und einem Schmelz-punkt von 60 bis 80 °C.

Die erfindungsgemäß verwendeten, mit cyclischen Amidinen der
30 beschriebenen allgemeinen Formel blockierten Polyisocyanate können durch Umsetzung bei Temperaturen von 0 - 150 °C, vorzugs-weise bei 80 - 120 °C hergestellt werden, wobei die Polyisocyanate und die cyclischen Amidine in solchen Mengen eingesetzt werden,

daß auf eine Isocyanatgruppe 0,5 - 1,1, vorzugsweise 0,8 - 1,0 Mol cyclisches Amidin kommen. Die angewendete Reaktionstemperatur sollte jedoch unterhalb der Aufspalttemperatur der Härter liegen. Die Reaktionsmischung wird zweckmäßigerweise solange auf den angegebenen Temperaturen gehalten, bis der NCO-Gehalt der Mischung auf Werte unter 0,2 % abgefallen ist.

Die Umsetzung kann sowohl in Lösungsmitteln, in der Schmelze als auch in im Überschuß vorgelegten Polyisocyanat durchgeführt werden.

- 10 Als Ausgangsverbindungen, die zur Blockierung mit den cyclischen Amidinen eingesetzt werden können, eignen sich beispielsweise Polyisocyanate, insbesondere Diisocyanate, wie aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, d.h. arylsubstituierte aliphatische, und/oder aromatische Diisocyanate, wie sie beispielsweise in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/2, S. 61 - 70 und dem Artikel von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie 562, 75-136, beschrieben werden, wie 1,2-Äthylen-diisocyanat, 1,4-Tetramethylen-diisocyanat, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylen-diisocyanat (TMDI), 1,8-Diisocyanato-2,4-dimethyloctan, 1,9-Diisocyanato-5-methyl-nonan, 1,12-Dodecandiisocyanat, ω, ω' -Diisocyanatodipropyl-äther, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat, welches auch als Isophorondiisocyanat bezeichnet und mit IPDI abgekürzt wird, 2,5- bzw. 2,6-Bis-(isocyanatomethyl)-bicyclo-[2.2.1]-heptan, Decahydro-8-methyl-1,4-methano-naphthalin-2 (oder 3) 5-ylendimethylen-diisocyanat, Hexahydro-4,7-methanoindan-1 (oder 2) 5 (oder 6) ylendimethylen-diisocyanat, Hexahydro-4-7-methanoindan-1-(oder 2) 5 (oder 6)-ylen-diisocyanat, Hexahydro-1,3-bzw. -1,4-phenylen-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat, Perhydro-2,4' und/oder -4,4' -diphenyl-methan-diisocyanat, ω, ω' -Diisocyanato-1,4-diäthyl-benzol, 1,4-Phenylendiisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-diphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-

dichlor-diphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethoxy-diphenyl,
 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyl-diphenyl, 4,4'-Diisocyanato-
 3,3'-diphenyl-diphenyl, 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan,
 Naphthylen-1,5-diisocyanat, Toluylendiisocyanate, Toluylen-2,4-
 5 bzw. 2,6- diisocyanat, N,N'-(4,4'-Dimethyl-3,3'-diisocyanatodi-
 phenyl)-uretdion, m-Xylylen-diisocyanat, aber auch die Triiso-
 cyanate wie 2,4,4'-Triisocyanato-diphenyläther, 4,4',4"-Triiso-
 cyanato-triphenylmethan, Tris-(4-isocyanatophenyl)-thiophosphat,
 sowie beliebige Gemische dieser Verbindungen. Weitere geeignete
 10 Isocyanate werden in dem genannten Artikel in den Annalen auf
 Seite 122 f beschrieben.

Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht
 zugängigen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen
 Diisocyanate und besonders das 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-tri-
 15 methyl-cyclohexylisocyanat und 2,4-Toluylendiisocyanat sowie
 deren isomere Gemische.

Neben den monomeren Polyisocyanaten können als Ausgangsstoffe
 für die Blockierung mit den nachstehend ausführlich beschriebe-
 nen cyclischen Amidinen, Imidazولين und Tetrahydropyrimidinen
 20 selbstverständlich auch die dimeren und trimeren Formen der
 Polyisocyanate, wie Uretdione und Isocyanurate, eingesetzt wer-
 den, die nach bekannten Methoden herstellbar sind.

Unter Polyisocyanaten im Sinne der vorliegenden Erfindung
 werden auch solche verstanden, die vor der Blockierung mit den
 25 cyclischen Amidinen einer Umsetzung zur Molekülvergrößerung mit
 den in der Isocyanatchemie gebräuchlichen sogenannten Ketten-
 verlängerungsmitteln, wie Wasser, Polyolen, Polyaminen u.a.,

5 unterworfen wurden, wobei das bi- oder trifunktionelle Kettenverlängerungsmittel, also solche mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen, wie Hydroxyl- und/oder Aminogruppen, tragende Verbindungen, in solchen Mengen verwendet wird, daß das resultierende neue Isocyanat im Durchschnitt mindestens 2 Isocyanatgruppen trägt. Bei Verwendung von Wasser als Kettenverlängerungsmittel resultieren Polyisocyanate mit einer oder mehreren Harnstoffgruppierungen.

10 Geeignete Polyole sind beispielsweise Diole und Triole, wie des Molekulargewichtsbereichs 60 - 250, z.B. Äthylenglykol, Propylenglykole, wie 1,2- und 1,3-Propandiol, 2,2-Dimethylpropandiol-(1,3), Butandiole, wie Butandiol-(1,4), Hexandiole, z.B. Hexandiol-(1,6), 2,2,4-Trimethylhexandiol-(1,6), 2,4,4-Trimethylhexandiol-(1,6), Heptandiol-(1,7), Octadecen-9,10-diol-
15 (1,12), Thiodiglykol, Octadecandiol-(1,18), 2,4-Dimethyl-2-propylheptandiol-(1,3), Buten- oder Butindiol-(1,4), Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, trans- und cis-1,4-Cyclohexandimethanol, 1,4-Cyclohexandiol, Glycerin, Hexantriol-(1,2,6), 1,1,1-Trimethylolpropan, 1,1,1-Trimethyloläthan u.a. Es können auch Mischungen
20 der vorgenannten Verbindungen verwendet werden.

Von den für die Kettenverlängerung bzw. Molekülvergrößerung geeigneten Polyaminen sollen beispielsweise das Äthylendiamin-1,2, Propylendiamin-1,2 und 1,3, Butylendiamin-1,2 - 1,3 und -1,4 sowie die Hexamethylendiamine, die eine oder mehrere
25 C₁ - C₄ - Alkylreste sein können, wie 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin-1,6 u.a., und 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexylamin, welches auch als IPD bezeichnet wird, genannt werden.

Die geeigneten Imidazolin- und Tetrahydropyrimidin-Derivate im Sinne der vorliegenden Erfindung, die der früher beschriebenen allgemeinen Formel entsprechen, sind beispielsweise solche mit gegebenenfalls arylsubstituierten Alkylresten oder mit gegebenenfalls alkylsubstituierten Arylresten, wie 2-Methylimidazolin, 2,4-Dimethylimidazolin, 2-Methyl-4-(n-butyl)-imidazolin, 2-Äthylimidazolin, 2-Äthyl-4-methyl-imidazolin, 2-Benzyl-imidazolin, 2-Phenyl-imidazolin, 2-Phenyl-4-methyl-imidazolin, 2-Phenyl-4-(N-morpholinylmethyl)-imidazolin, 2-(o-Tolyl)-imidazolin, 2-(p-Tolyl)-imidazolin bzw. 2-Methyltetrahydropyrimidin, 2,4-(5 oder 6), Dimethyltetrahydropyrimidin, 2-Äthyltetrahydropyrimidin, 2-Äthyl-4-methyl-tetrahydropyrimidin, 2-Benzyl-tetrahydropyrimidin, 2-Phenyl-tetrahydropyrimidin, 2-Phenyl-4 (5 oder 6)-methyl-tetrahydropyrimidin, 2,4-Diaza-3-phenyl-7,9,9-(oder 7,7,9)-trimethyl-bicyclo-4.3.0-nonen-(2), 2,4-Diaza-3-methyl-7,9,9-(oder 7,7,9)-trimethyl-bicyclo-[4,3,0]-nonen-(2) u.a.m. Es können auch Gemische der cyclischen Amidine erfindungsgemäß eingesetzt werden. Dieses ist besonders dann zweckmäßig, wenn blockierte Isocyanate mit niedrigen Schmelzpunkten bzw. -bereichen benötigt werden.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Imidazolin- und Tetrahydropyrimidin-Derivate können nach bekannten Verfahren aus gegebenenfalls substituierten 1,2- bzw. 1,3-Diaminen und beispielsweise aliphatischen oder aromatischen Mononitrilen in Gegenwart von elementarem Schwefel oder Sulfurylchlorid als Katalysator hergestellt werden.

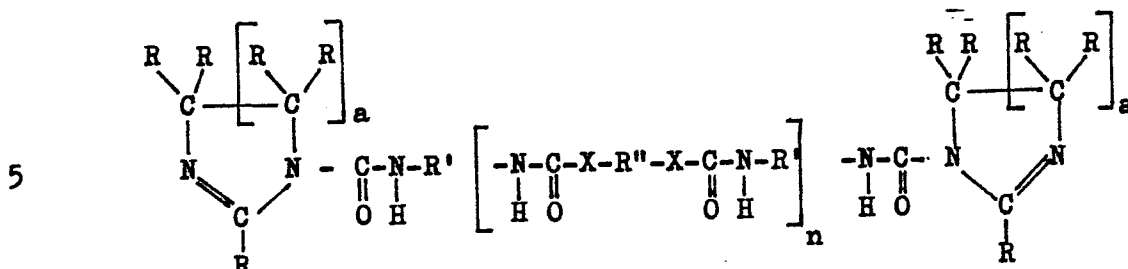
Die Blockierung kann, wie bereits erwähnt, auch in Lösungsmitteln durchgeführt werden. Als Lösungsmittel für diese Reaktion kommen nur solche infrage, die mit den Polyisocyanaten nicht reagieren, beispielsweise Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon

u.a.; Aromaten, wie Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Nitrobenzol u.a.; cyclische Äther, wie Tetrahydrofuran, Dioxan u.a.; Ester, wie Methylacetat, n-Butylacetat u.a.; aliphatische Chlorkohlenwasserstoffe, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff
5 u.a.; sowie aprotische Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid usw.

Wenn das Blockierungsmittel im Verhältnis von ≥ 1 zur Anzahl der Isocyanatgruppen eingesetzt wird, werden die Reaktionsmischungen so lange bei den angegebenen Temperaturen gehalten,
10 bis der NCO-Gehalt der Reaktionsmischung auf Werte unter 0,2 % NCO abgesunken ist, ansonsten bis zur Erreichung eines konstanten NCO-Wertes.

Ebenfalls erfindungsgemäß einsetzbar sind solche blockierten Polyisocyanate, die durch nachträgliche Umsetzung einer Gruppe von
15 blockierten Polyisocyanaten erhalten werden können, nämlich solche, bei denen cyclische Amidine in unterstöchiometrischen Mengen eingesetzt worden sind, d.h. das Verhältnis cyclisches Amidin zu Isocyanatgruppen war $< 1 : 1$, mit den gleichen Kettenverlängerungsmitteln, die bereits früher als Mittel zur Molekülvergrößerung beschrieben worden sind. Die Umsetzung erfolgt
20 ebenfalls bei Temperaturen im Bereich von 0 - 150 °C, vorzugsweise 80 - 120 °C, jedoch unterhalb der Deblockierungstemperatur des blockierten Polyisocyanats. Durch diese blockierten Polyisocyanate lassen sich Überzugsmittel herstellen, die in sehr
25 weiten Grenzen praktische Erfordernisse abdecken. Diese Verfahrensvariante ist besonders von Interesse für Polyisocyanate mit unterschiedlich reaktiven NCO-Gruppen.

So lassen sich durch Wechsel der Reihenfolge Adduktbildung/Blockierung blockierte Polyisocyanate mit unterschiedlicher
30 Reaktivität, Schmelzbereich und Struktur erhalten.



Gegenüber den Pulverlacken, die mit Imidazolin blockierten Polyisocyanaten gehärtet werden, besitzen die Überzugsmittel mit blockierten Polyisocyanathärtern, bei denen gemischte Imidazolin-Tetrahydropyrimidin-Derivate oder nur Tetrahydropyrimidine als Blockierungsmittel verwendet wurden, den Vorteil, daß sie noch reaktionsfähiger sind als die ersten. Man kommt daher mit dieser Härtergruppe gegebenenfalls mit kürzeren Einbrennzeiten aus, bzw. man kann die Härtung bei etwas niedrigeren Temperaturen

durchführen.

Die Lagerstabilität bei Zimmertemperatur der neuen Überzugsmittel mit Imidazolinen oder Tetrahydropyrimidinen blockierten Polyisocyanaten als Härter ist ausgezeichnet.

- 5 Zur Verbesserung der Verlaufeigenschaften der Lacke werden bei der Zubereitung sogenannte Verlaufmittel zugesetzt. Bei diesen Mitteln kann es sich um chemische Verbindungen bzw. deren Gemischen sehr unterschiedlicher chemischer Art handeln, z.B. polymeren oder monomeren Verbindungen, Acetale, wie
- 10 Polyvinylformal, Polyvinylacetal, Polyvinylbutyral, Polyvinylacetobutyral bzw.
Di-2-äthylhexyl-1-butyraldehyd-acetal,
Di-2-äthylhexyl-n-butyraldehyd-acetal,
Diäthyl-2-äthylhexanol-acetal,
- 15 Di-n-butyl-2-äthyl-hexanol-acetal,
Di-1-butyl-2-äthylhexanol-acetal,
Di-2-äthylhexyl-acetaldehyd-acetal u.a.,
- Äther, wie die polymeren Polyäthylen- und Polypropylenglykole, Mischpolymerisate aus n-Butylacrylat und Vinylisobutyläther,
- 20 Keton-Aldehyd-Kondensationsharze, feste Siliconharze oder auch Gemische von Zinkseifen, von Fettsäuren und aromatischen Carbonsäuren u.ä. Derartige Verlaufmittel können in den Ansätzen in Mengen von 0,2 - 5,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Pulverlackes, enthalten sein.
- 25 Die anderen Bestandteile des heißhärtbaren Pulverlackgemisches, wie Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe, Thixotropiermittel, UV- und Oxidationsstabilisatoren, u.a. können, bezogen auf die Menge an 1,2-Epoxidverbindungen, innerhalb eines weiten Bereichs schwanken.
- 30 Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Herstellung des pulverförmigen Überzugsmittels, in dem man die festen 1,2-Epoxidverbindungen und die Härtungsmittel, gegebenenfalls

nach Zugabe der genannten Lackzusätze, in den genannten Mengenverhältnissen mischt und mindestens 30 °C unterhalb der Aufspalttemperatur des Härtungsmittels extrudiert und anschließend auf eine Korngröße kleiner als 0,25 mm, vorzugsweise < 100 µ, und einem Korngrößenmaximum zwischen 20 und 60 µ, vorzugsweise zwischen 30 und 50 µ, mahlt und gegebenenfalls die gröbere Fraktion durch Siebung entfernt.

Die Aufbringung des Pulverlacks auf die zu überziehenden Körper kann nach bekannten Methoden, z.B. elektrostatisches Pulverspritzen, Wirbelsintern, elektrostatisches Wirbelsintern etc., geschehen.

Nach dem Aufbringen des Pulverlacks nach einer der beschriebenen Methoden auf die zu lackierenden Gegenstände werden sie zur Aushärtung auf Temperaturen oberhalb der Aufspalttemperatur des Härtungsmittels, d.h. 130 - 200 °C, vorzugsweise 140 - 180 °C, erhitzt. Danach besitzt der resultierende Überzug die beschriebenen Vorteile.

Zur Beschichtung mit den erfindungsgemäßen pulverförmigen Überzugsmitteln eignen sich alle Substrate, die die angegebenen Härtungstemperaturen ohne Einbuße der mechanischen Eigenschaften vertragen, wie Metallflächen, Glasflächen u.ä.

Die erfindungsgemäßen pulverförmigen Überzugsmittel und deren Anwendung werden durch die nachstehenden Beispiele illustriert:

Beispiel 1:

1 a. Blockiertes Polyisocyanat:

Zu einer Mischung aus 222 Gew.-Teilen Isophorondiisocyanat (IPDI) und 300 Gew.-Teile wasserfreiem Aceton wurden bei Raumtemperatur langsam 292 Gew.-Teile 2-Phenylimidazolin, die in 500 Gew.-Teilen wasserfreiem Aceton gelöst waren, zugetropft. Nach Beendigung der 2-Phenylimidazolinzugabe wurde eine Stunde bei 50 °C erhitzt. Das Aceton wurde anschließend abdestilliert. Die letzten Reste an Aceton wurden durch Trocknung des Reaktionsproduktes bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank entfernt. Das mit 2-Phenylimidazolin blockierte IPDI stellt ein weißes Pulver mit einem Schmelzbereich von 98 - 106 °C, einem Erweichungspunkt (DTA) von 63 - 80 °C und einem Gehalt an freiem Isocyanat von < 0,2 Gew.% dar.

1 b. 1,2-Epoxidverbindung:

In diesem und allen weiteren Beispielen wurde eine 1,2-Epoxidverbindung auf Basis eines Adduktes aus 2,2-Bis-(4-hydroxy-phenyl)-propan (Dian) und Epichlorhydrin verwendet, welches einer HCl-Abspaltung unterworfen und anschließend mit weiterem Dian umgesetzt wurde und welches nach Angabe des Herstellers ein Epoxid-Äquivalentgewicht von 900 - 1000, einen Epoxidwert von 0,10 - 0,11, einen Hydroxylwert von 0,34 und einen Schmelzbereich von 96 - 104 °C besaß.

1 c. Pigmenthaltiges pulverförmiges Überzugsmittel:

Die gemahlenden Produkte 1,2-Epoxidverbindung mit 2-Phenylimidazolin blockiertes IPDI und Verlauffmittel-Masterbatch wurden mit dem Weißpigment (TiO_2) in einem Kollergang innig vermischt und anschließend im Extruder bei 90 - 100 °C homogenisiert. Nach dem Erkalten wurde das Extrudat gebrochen und mit einer Stiftmühle auf eine Korngröße $< 100 \mu$ gemahlen. Das so hergestellte Pulver wurde mit einer elektrostatischen Pulverspritze bei 60 kV auf entfettete Eisenbleche appliziert und in einem Umlufttrockenschrank eingebrannt.

Das Epoxid gemäß Beispiel 1b wurde mit wechselnden Mengen der blockierten Isocyanatkomponente gemäß Beispiel 1a umgesetzt.

Zusammensetzung der pulverförmigen Überzugsmittel:

	C ₁	C ₂	C ₃	Gew.-T.
Epoxid gemäß 1b	1297,5	1261,5	1227,5	"
Verlaufmittel-Masterbatch*	125,0	125,0	125,0	"
blockiertes IPDI gemäß 1a	77,5	113,5	147,5	"
Weißpigment (TiO_2)	1000,0	1000,0	1000,0	"

* 10 Gew.% eines Verlaufsmittels auf der Basis von Polyacrylaten, das im Handel unter der Bezeichnung Modaflow[®] erhältlich ist, in 1,2-Epoxidverbindungen gemäß 1b

Der pigmentierte Pulverlack gemäß 1c₁ wurde zwischen 180 ° und 200 °C gehärtet.

Die mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Lackfilme zeigt die nachstehende Tabelle:

Einbrenn- bedingungen	Mechanische Eigenschaften						
Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.	GG 60 °
15'/200 °C	60-95	193	100	5-7	0	10	92
20'/200 °C	80-120	205	100	6-7	0	20	93
25'/200 °C	75-95	200	111	7-8	0	> 82	90
30'/190 °C	75-105	214	91	7,5-8,5	0	> 82	89
35'/180 °C	80-95	211	100	7,5-8	0	> 82	94

Die Abkürzungen in dieser und den folgenden Tabellen bedeuten:

SD = Schichtdicke (in μ)

HK = Härte nach König (in sec) (nach DIN 53 157)

HB = Härte nach Buchholz (nach DIN 53 153)

ET = Tiefung nach Erichsen (in mm) (nach DIN 53 156)

GS = Gitterschnittprüfung (nach DIN 53 151)

GG 60 ° = Messung des Glanzes nach Gardner (nach ASTM-D-523)

Imp. rev.= Impact reverse (in inch · lb)

Das pigmentierte pulverförmige Überzugsmittel gemäß 1c₂ wurde zwischen 150 °C und 200 °C gehärtet. Die erhaltenen Werte zeigt die nachstehende Tabelle.

Einbrenn- bedingungen	Mechanische Daten						
Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.	GG 60 °
8'/200 °C	60	175	83	7,5-8,5	0	>82	90
10'/200 °C	50	181	91	8-8,9	0	>82	91
12'/200 °C	40-65	177	111	8-8,5	0	>82	94
15'/200 °C	40-60	185	100	8-8,5	0	>82	93
8'/190 °C	60-70	177	111	7-8	0	>82	95
10'/190 °C	50-60	178	100	7,5-8,5	0	>82	92
12'/190 °C	50-65	183	100	8-8,5	0	>82	93
14'/190 °C	60-80	178	100	8,4	0	>82	92
20'/190 °C	50-70	177	100	7,9-8,5	0	>82	93
12'/180 °C	70-80	192	100	7,5-8	0	>82	93
14'/180 °C	70-80	191	100	7,5-8	0	>82	94
16'/180 °C	60-80	189	100	7,5-8	0	>82	95
20'/180 °C	70-90	190	100	7,6-8	0	>82	93
12'/170 °C	90	198	111	8,2	0	>82	95
14'/170 °C	70	193	100	7,7	0	>82	93
16'/170 °C	90	197	100	8,1	0	>82	93
25'/160 °C	70-90	192	91	7,5-8	0	60	90
40'/150 °C	60-90	201	91	7-7,5	0	>82	93

Die bei 180 °C innerhalb von 12' eingebrannten Lackfilme wurden dem Kochwassertest unterworfen und zeigten nach 24 h keinen Angriff; der Abrieb mit dem Taber-Abraser (1000 U/min, 1000 g, Rollentyp CS 17) lag bei 35 - 40 mg. Der Gewichtsverlust

war wesentlich geringer als bei Filmen, die mit ϵ -Caprolactam blockierten Diisocyanaten hergestellt worden waren, da das als Blockierungsmittel verwendete 2-Phenylimidazolin noch mit den 1,2-Epoxidgruppen reagierte.

Das pigmentierte pulverförmige Überzugsmittel gemäß 1c₃ wurde zwischen 150 °C und 200 °C eingebrannt. Die erhaltenen Werte zeigt die nachstehende Tabelle.

Einbrenn- bedingungen	Mechanische Daten						
Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.	GG 60 °
4'/200 °C	40-60	171	100	6,8	0	>82	90
6'/200 °C	70-80	173	125	7,4	0	>82	90
8'/200 °C	55	176	111	7,7	0	>82	91
10'/200 °C	60	173	100	8,2	0	>82	90
12'/200 °C	50-60	170	111	7,5	0	>82	91
6'/190 °C	60-80	181	83	6,9	0	>82	92
8'/190 °C	50-70	178	100	7,8	0	>82	90
10'/190 °C	55-80	179	100	7,6	0	>82	89
12'/190 °C	60-70	176	100	7,0	0	>82	91
14'/190 °C	60	170	111	7,6	0	>82	91
8'/180 °C	60-80	183	83	6,8	0	>82	93
10'/180 °C	50-70	185	91	7,1	0	>82	92
12'/180 °C	65-70	176	91	7,1	0	>82	93
14'/180 °C	70-80	172	91	7,6	0	>82	91
10'/170 °C	65	189	125	7,5	0	>82	95
12'/170 °C	45	180	100	8,1	0	>82	90
14'/170 °C	60	177	100	7,8	0	>82	89
14'/160 °C	70-80	197	83	7,9	0	>82	89
16'/160 °C	55	182	83	7,1	0	>82	93
18'/160 °C	90-100	176	83	7,1	0	>82	92
16'/150 °C	60	175	100	6,7	0	>82	90
18'/150 °C	60	186	91	6,0	0	>82	95

Auch diese Lackfilme, die bei 180 °C innerhalb 12' gehärtet wurden, zeigten eine ausgezeichnete Kochwasserfestigkeit, geringen Abrieb und geringen Gewichtsverlust.

Beispiel 2:

2 a. Herstellung des Diäthylenglykoladduktes des IPDI:

Zu 444 Gew.-T. IPDI wurden bei 80 °C unter guter Rührung 106 Gew.-T. Diäthylenglykol langsam zugegeben. Nach erfolgter Diäthylenglykolzugabe wurde noch 2h bei 80 °C erhitzt. Der NCO-Gehalt des IPDI/Diäthylenglykol-Gemisches betrug dann 15,1 %.

2 b. Blockiertes Polyisocyanat:

Zu 550 Gew.-T. des gemäß 2a hergestellten Adduktes aus 2 Molen IPDI und 1 Mol Diäthylenglykol wurden bei 120 °C portionsweise 292 Gew.T. 2-Phenylimidazolin so zugegeben, daß die Temperatur nicht über 125 °C anstieg. Nach Beendigung der 2-Phenylimidazolinzugabe wurde das Reaktionsgemisch noch eine Stunde bei 120 °C erhitzt. Das Reaktionsprodukt stellt ein blaßgelbes Pulver mit einem Schmelzbereich 103 - 110 °C, einem Erweichungspunkt (DTA) von 70 - 90 °C und einem freien NCO-Gehalt von 0,2 % dar.

2 c. 1,2-Epoxidverbindung:

Es wurde das in Beispiel 1b beschriebene Epoxid eingesetzt.

2 d. Pigmentiertes, pulverförmiges Überzugsmittel:

Gemäß Beispiel 1c wurden zwei pigmentierte Pulverlacke mit folgenden Rezepturen hergestellt, appliziert und eingebrannt:

	<u>d₁</u>	<u>d₂</u>	
Epoxid gemäß 1b	1252	1198	Gew.-T.
Verlaufmittel-Masterbatch gem. 1c	125	125	Gew.-T.
Weißpigment (TiO ₂)	1000	1000	Gew.-T.
blockiertes IPDI gemäß 2b	123	177	Gew.-T.

Das pigmentierte pulverförmige Überzugsmittel gemäß Beispiel 2d₁ wurde zwischen 180 °C und 200 °C gehärtet. Die Eigenschaften der erhaltenen Lackfilme zeigt die nachstehende Tabelle.

Einbrenn- bedingungen	Mechanische Daten						
Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.	GG 60 °
18'/200 °C	60-90	201	91	6,3	0	60	93
20'/200 °C	90-100	203	91	7,4-7,9	0	> 82	91
25'/200 °C	90-100	205	91	7,7-8,4	0	> 82	94
20'/190 °C	60-90	207	83	5,5-7,5	0	30	91
25'/190 °C	55-65	212	91	6-8,1	0	60	94
30'/190 °C	70-90	202	100	7,6-8,6	0	> 82	92
30'/180 °C	65-90	201	83	5,5-6	0	40	91
35'/180 °C	110	205	91	6-7,1	0	70	93

Das pigmentierte pulverförmige Überzugsmittel gemäß Beispiel 2d₂ das zwischen 160 °C und 200 °C gehärtet wurde, zeigte wesentlich verbesserte Elastizität, hervorgerufen durch 50 %ige Erhöhung des Vernetzeranteils. Die ermittelten mechanischen Eigenschaften der Lackfilme zeigt die nachstehende Tabelle.

Einbrenn- bedingungen	Mechanische Daten						
Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.	GG 60 °
10'/200 °C	60-80	180	83	5,6-6,0	0	50	82
12'/200 °C	60-70	187	83	5,6-6,3	0	>82	79
15'/200 °C	50-75	182	91	5,7-6,5	0	>82	83
20'/200 °C	60-90	180	91	5,7-6,8	0	>82	84
12'/190 °C	60-75	179	83	4,9-5,5	0	70	83
14'/190 °C	65	182	83	5,0-5,6	0	>82	8
20'/190 °C	50-70	179	83	5,5-5,8	0	>82	82
25'/190 °C	60-70	185	91	5,5-6,1	0	>82	84
14'/180 °C	70-80	184	100	5,6-6,1	0	50	81
16'/180 °C	75-90	182	91	6,5-6,8	0	>82	83
20'/180 °C	65	180	100	6,8-7,0	0	>82	82
25'/180 °C	70-80	183	100	6,3-6,9	0	>82	80
18'/170 °C	50-60	181	100	6,1-6,5	0	>82	81
20'/170 °C	70-90	183	91	6,7-7,0	0	>82	84
25'/160 °C	40-70	183	100	4,5-5,8	0	>82	83
35'/150 °C	80-110	181	100	4,5-5,5	0	70	82

Beispiel 3:

3 a. Blockiertes Polyisocyanat:

Zu einer Schmelze von 320 Gew.-T. 2-Phenyl-4-methylimida-
zolin wurden 222 Gew.-T. IPDI so zugetropft, daß die
Temperatur im Reaktionskolben nicht über 120 °C steigt.
Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktions-
mischung 3h bei 120 °C gehalten. Diese Bedingungen
reichen für eine nahezu vollständige Umsetzung. Das
Reaktionsprodukt ist ein weißes kristallines Pulver mit
einem Schmelzbereich von 95 - 103 °C, einem Erweichungs-
punkt (DTA) von 65 - 85 °C und einem freien NCO-Gehalt
<0,1 %.

3 b. 1,2-Epoxidverbindung:

Es wurde das in Beispiel 1b beschriebene Epoxid eingesetzt.

3 c. Pigmentiertes, pulverförmiges Überzugsmittel:

Gemäß Beispiel 1c wurden zwei pigmentierte Pulverlacke mit
folgenden Rezepturen hergestellt, appliziert und eingebrannt.

	c ₁	c ₂
Epoxid gemäß 1b	1272,5	1226,4 Gew.
Verlaufmittel-Masterbatch gem. 1c	125,0	125,0 Gew.
Blockiertes IPDI gemäß 3a	102,5	148,6 Gew.
Weißpigment (TiO ₂)	1000,0	1000,0 Gew.

Das pigmentierte, pulverförmige Überzugsmittel gemäß Bei-
spiel 3c₁ wurde zwischen 170 °C und 200 °C eingebrannt.
Die bestimmten mechanischen Eigenschaften der Lackfilme
gibt die nachstehende Tabelle wieder.

Einbrenn- bedingungen	Mechanische Daten						
Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.	GG 60 °
.../200 °C	50-110	187	100	6,7-7,2	0	70	92
14'/200 °C	60-75	183	100	7,2-7,6	0	> 82	94
16'/200 °C	70-90	186	100	7,1-7,9	0	> 82	93
14'/190 °C	105-115	181	100	5,9-7,2	0	50	90
16'/190 °C	70-85	183	100	6,3-7,5	0	> 82	93
18'/190 °C	55-90	184	100	6,5-7,3	0	> 82	92
16'/180 °C	80-115	188	100	5,1-5,6	0	40	91
18'/180 °C	70-95	183	100	5,5-6,3	0	70	90
20'/180 °C	60-90	182	100	5,9-6,9	0	> 82	93
20'/170 °C	70-95	183	100	5,1-5,9	0	50	92
25'/170 °C	85-110	181	91	6,0-6,5	0	> 82	90

Der pigmentierte Lack gemäß 3c₂, der zwischen 170 und 200 °C ein-
gebrannt wurde, zeigt wesentlich verbesserte Elastizität, hervor-
gerufen durch eine etwa 50%ige Erhöhung des Vernetzeranteils.

Einbrenn- bedingungen	Mechanische Daten						
	Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev. GG 60°
	10'/200 °C	50-90	186	100	6,7-7,5	0	80 92
	12'/200 °C	65-95	185	91	6,9-7,7	0	> 82 91
	14'/200 °C	70-100	187	100	6,8-7,9	0	> 82 93
	16'/200 °C	65-110	185	100	6,7-8,0	0	> 82 91
	12'/190 °C	60-80	184	91	6,5-7,3	0	> 82 93
	14'/190 °C	70-80	182	100	6,7-7,5	0	> 82 91
	16'/190 °C	55-95	187	100	6,8-7,6	0	> 82 94
	18'/190 °C	75-105	183	100	6,5-7,8	0	> 82 91
	14'/180 °C	60-70	181	100	6,1-7,2	0	80 91
	16'/180 °C	70-90	187	100	6,3-7,4	0	> 82 95
	18'/180 °C	50-80	185	100	6,2-7,6	0	> 82 93
	18'/170 °C	60-100	184	91	6,0-6,9	0	70 90
	20'/170 °C	70-90	188	100	6,4-7,3	0	> 82 93

Beispiel 4:

4 a. Blockiertes Polyisocyanat:

Zu 550 Gew.-T. des im Beispiel 2a beschriebenen IPDI/Diäthyl-
glykol-Adduktes wurden bei 100 °C 320 Gew.-T. 2-Phenyl-4-
methyl-imidazolin so zugegeben, daß die Temperatur des
Reaktionsgemisches nicht über 110 °C anstieg. Zur Vervoll-
ständigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch noch
2 Stunden bei 110 °C erhitzt. Das Reaktionsprodukt stellt

ein weißes Pulver mit einem Schmelzbereich von 95-100 °C und einem Erweichungspunkt (DTA) von 65 - 95 °C dar. Im Reaktionsprodukt konnte kein NCO mehr nachgewiesen werden.

4 b. 1,2-Epoxidverbindung:

Es wurde das in Beispiel 1b beschriebene Epoxid eingesetzt.

4 c. Pigmentiertes, pulverförmiges Überzugsmittel:

Entsprechend Beispiel 1c wurde ein pigmentierter Pulverlack hergestellt, appliziert und eingebrannt.

Epoxid gemäß 1d:	1217,5	Gew.-T.
Verlaufmittel-Masterbatch gemäß 1c:	125,0	Gew.-T.
Blockiertes IPDI gemäß 4a:	157,5	Gew.-T.
Weißpigment (TiO ₂):	1000,0	Gew.-T.

Dieser pigmentierte Pulverlack wurde dann zwischen 170 °C und 200 °C eingebrannt. Die mechanischen Werte der erhaltenen Lackfilme gibt die nachstehende Tabelle wieder.

Einbrenn- bedingungen	Mechanische Daten						
Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. -rev.	GG 60°
12'/200 °C	50-80	181	100	7,5-8,5	0	70	96
14'/200 °C	80-115	179	125	7,7-8,5	0	> 82	99
16'/200 °C	70-105	180	111	7,6-8,7	0	>82	94
14'/190 °C	75-80	178	100	8,4-8,6	0	70	95
16'/190 °C	65-90	179	111	8,4-8,7	0	>82	97
18'/190 °C	60-100	181	100	8,3-8,8	0	>82	96
16'/180 °C	60-105	177	100	8,5-8,8	0	70	100
18'/180 °C	60-95	179	111	8,4-8,9	0	>82	99
20'/180 °C	70-100	178	100	8,3-8,8	0	>82	97
20'/170 °C	75-80	183	100	7,8-8,3	0	>82	98
25'/170 °C	70-90	181	111	7,8-8,6	0	>82	99

Bei Erhöhung des Vernetzeranteils erzielt man auch mit 2-Phenyl-4-methyl-imidazolin blockiertem IPDI-Diäthylenglykol-Addukt eine höhere Elastizität bei gleichzeitiger Senkung der Härtungstemperaturen bzw. -zeiten.

Beispiel 5:

5 a. Blockiertes Polyisocyanat:

Zu 222 Gew.-T. IPDI wurden bei 80 °C 196 Gew.-T. 2,4-Dimethylimidazolin so zugetropft, daß die Temperatur nicht über 90 °C steigt. Nach beendeter 2,4-Dimethylimidazolin-Zugabe wurde der Ansatz noch eine weitere Stunde bei 100 °C gehalten. Das Reaktionsprodukt stellt ein farbloses Pulver mit einem Schmelzbereich von 104 - 110 °C und einem Erweichungspunkt (DTA) von 82 - 95 °C dar. Im Reaktionsprodukt konnte kein -NCO mehr nachgewiesen werden.

5 b. Epoxidverbindung:

Es wurde das in Beispiel 1b beschriebene Epoxid eingesetzt.

5 c. Pigmentiertes, pulverförmiges Überzugsmittel:

Gemäß Beispiel 1c wurden pigmentierte Pulverlacke hergestellt, appliziert und eingebrannt.

	^c ₁	^c ₂	
Epoxid gemäß 1b	1310,9	1281,6	Gew.-T.
Verlaufmittel-Masterbatch gem. 1c	125,0	125,0	Gew.-T.
Blockiertes IPDI gemäß 5a	64,1	93,4	Gew.-T.
Weißpigment (TiO ₂)	1000,0	1000,0	Gew.-T.

Der pigmentierte Pulverlack gemäß 5c₁ wurde zwischen 150 °C und 200 °C eingebrannt. Die erhaltenen Werte der Lackfilme gibt die nachstehende Tabelle wieder.

Einbrenn- bedingungen	Mechanische Daten						
Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.	GG 60°
6'/200 °C	60-70	183	91	5,5-6,3	0	80	86
8'/200 °C	50-80	179	100	5,8-6,5	0	>82	85
10'/200 °C	60-90	184	100	5,9-6,7	0	>82	88
6'/190 °C	65-85	181	100	5,3-6,0	0	>82	83
10'/190 °C	70-90	180	100	5,7-6,4	0	>82	87
12'/190 °C	60-100	184	111	5,5-6,5	0	>82	85
10'/180 °C	70-100	185	91	5,4-6,0	0	>82	81
12'/180 °C	80-110	181	100	5,7-6,3	0	>82	86
12'/170 °C	60-85	182	100	5,3-5,8	0	>82	82
14'/170 °C	70-100	180	91	5,7-6,3	0	>82	88
16'/170 °C	50-90	187	100	5,9-6,6	0	>82	83
18'/160 °C	45-75	180	91	5,2-6,0	0	>82	87
20'/160 °C	60-80	179	100	5,5-6,1	0	>82	88
20'/150 °C	70-90	183	100	5,3-6,1	0	>82	81
25'/150 °C	80-100	187	91	5,5-6,4	0	>82	85

0000971

Der pigmentierte Pulverlack gemäß Beispiel 5c₂, der zwischen 130 °C und 200 °C eingebrannt wurde, zeigt eine wesentlich verbesserte Elastizität, hervorgerufen durch eine 50 %ige Erhöhung des Vernetzeranteils. Außerdem konnten die Einbrennzeiten verkürzt bzw. die Temperaturen gesenkt werden. Die bestimmten mechanischen Eigenschaften der Lackfilme gibt die nachstehende Tabelle wieder.

Einbrenn- bedingungen	Mechanische Daten						
Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.	GG 60 °
4'/200 °C	60-70	186	91	4,2-4,9	0	>82	86
6'/200 °C	55-70	179	100	5,5-6,3	0	>82	86
8'/200 °C	50-75	187	111	6,4-6,9	0	>82	87
4'/190 °C	40-55	185	83	4,0-4,4	0	70	84
6'/190 °C	40-50	187	100	5,5-6,0	0	>82	81
8'/190 °C	56-70	186	91	6,2-6,7	0	>82	85
10'/190 °C	40-55	185	100	6,0-6,9	0	>82	87
6'/180 °C	50-65	176	91	4,9-5,9	0	80	80
8'/180 °C	30-40	180	87	5,5-6,6	0	>82	81
10'/180 °C	40-55	183	100	6,0-6,8	0	>82	80
6'/170 °C	70-95	180	100	6,4-6,9	0	>82	84
8'/170 °C	85-90	177	100	7,6-7,7	0	>82	81
10'/170 °C	115-125	179	100	7,1-7,3	0	>82	85
8'/160 °C	60-75	175	100	7,2-7,6	0	>82	79
10'/160 °C	60-80	173	111	8,3-8,8	0	>82	81
12'/160 °C	60-65	174	125	7,1-8,0	0	>82	86
14'/150 °C	60-70	180	100	6,4-6,9	0	>82	82
16'/150 °C	80-100	179	100	6,5-7,0	0	>82	81
16'/140 °C	60-80	175	91	4,4-5,4	0	70	83
18'/140 °C	70-90	178	91	5,0-5,3	0	>82	87
18'/130 °C	70-80	165	87	4,4-5,0	0	70	81
20'/130 °C	70-100	170	91	4,9-5,6	0	80	84

Beispiel 6:

6 a. Blockiertes Polyisocyanat:

Zu 550 Gew.-T. des im Beispiel 2a beschriebenen Addukts aus 2 Molen IPDI und 1 Mol Diäthylenglykol wurden bei 100 °C 196 Gew.-T. 2,4-Dimethylimidazolin so zugetropft, daß die Temperatur nicht über 110 °C anstieg. Nach erfolgter 2,4-Dimethylimidazolinzugabe wurde das Reaktionsgemisch noch weitere 2 Stunden bei 110 °C erhitzt. In dem so hergestellten Reaktionsprodukt konnte kein NCO mehr nachgewiesen werden. Das Reaktionsprodukt ist ein farbloses Pulver mit einem Schmelzbereich von 100 - 107 °C und einen Erweichungspunkt von 60 - 95 °C.

6 b. 1,2-Epoxidverbindung:

Es wurde das in Beispiel 1b beschriebene Epoxid eingesetzt

6 c. Pigmentiertes, pulverförmiges Überzugsmittel:

Gemäß Beispiel 1c wurde ein pigmentierter Lack mit folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und zwischen 160 und 180 eingebrannt.

Epoxid gemäß 1b:	1216,1	Gew.-T.
Verlaufmittel Masterbatch gem. 1c:	125,0	Gew.-T.
Blockiertes IPDI gemäß 6a:	158,9	Gew.-T.
Weißpigment (TiO ₂)	1000,0	Gew.-T.

Die mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Lackfilme gibt die nachstehende Tabelle wieder.

Einbrenn- bedingungen	Mechanische Daten						
Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.	GG 60°
8'/200 °C	70-90	181	91	4,9-5,8	0	70	83
10'/200 °C	60-90	184	100	5,7-6,0	0	>82	81
12'/200 °C	55-85	183	100	5,6-6,3	0	>82	84
10'/190 °C	50-80	179	87	5,1-5,9	0	80	86
12'/190 °C	80-100	184	100	5,8-6,4	0	>82	83
14'/190 °C	65-105	183	111	5,8-6,6	0	>82	85
12'/180 °C	70-90	180	91	5,1-6,3	0	>82	82
14'/180 °C	65-85	178	100	6,2-6,8	0	>82	87
16'/180 °C	55-80	184	91	6,9-7,0	0	>82	85
16'/170 °C	60-80	182	87	6,4-7,1	0	70	85
18'/170 °C	50-90	186	100	6,1-6,9	0	>82	88
18'/160 °C	70-100	185	91	5,5-5,8	0	70	81
20'/160 °C	65-105	181	91	5,4-5,9	0	80	83

Beispiel 7:

7 a. Blockiertes Polyisocyanat:

Zu einer Schmelze von 292 Gew.-T. 2-Phenylimidazolin wurden 174 Gew.-T. Toluylen-2,4-(2,6)-diisocyanat (aus 80 % 2,4 und 20 % 2,6) so zugetropft, daß die Temperatur im Reaktionskolben nicht über 140 °C stieg. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung 3 h bei 140 °C gehalten. Diese Bedingungen reichten für eine nahezu vollständige Umsetzung (NCO-Gehalt des Reaktionsproduktes 0,2 %). Das Reaktionsprodukt ist ein weißes kristallines Pulver mit einem Schmelzbereich von 90 - 103 °C, einer Glasumwandlungstemperatur (DTA) von 78 - 90 °C und besitzt eine Aufspalttemperatur von ca. 130 °C.

7 b. 1,2-Epoxidverbindung :

Es wurde das im Beispiel 1b beschriebene Epoxid eingesetzt.

7 c. Pigmentiertes, pulverförmiges Überzugsmittel:

Gemäß Beispiel 1c wurde ein pigmentierter Pulverlack folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und bei 160 °C und 180 °C eingebrannt.

Epoxid gemäß 1b:	1270	Gew.-T.
Verlaufmittel-Masterbatch gemäß 1c:	125	Gew.-T.
Blockiertes TDI gemäß 7a :	105	Gew.-T.
Weißpigment (TiO ₂) :	1000	Gew.-T.

Einbrenn- bedingungen	Mechanische Daten						
Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.	GG 60
10'/180 °C	60 - 70	181	91	6,7-5	0	60	91
12'/180 °C	70 - 90	184	100	6,3-8	0	82	90
14'/180 °C	50 - 70	190	100	7,1-8,5	0	82	92
20'/160 °C	55 - 80	188	100	6,5-7,8	0	70	89
25'/160 °C	70 - 85	191	100	6,9-8,3	0	82	92

Die bei 180 °C innerhalb 12' eingebrannten Lackfilme wurden dem Kochwassertest unterworfen und zeigten nach 72 h keinen Angriff.

Beispiel 8:

8 a. Blockiertes Polyisocyanat:

Zu einer Mischung aus 174 Gew.-T. Toluylen-2,4-(2,6)-diisocyanat (aus 80 % 2,4 und 20 % 2,6) und 300 Gew.-T. wasserfreiem Aceton wurden bei Raumtemperatur langsam 196 Gew.-T. 2,4-Dimethylimidazolin, die in 500 Gew.-T. wasserfreiem Aceton gelöst waren, zugetropft. Nach Beendigung der 2,4-Dimethylimidazolinzugabe wurde 1 h bei 50 °C erhitzt, das Aceton abdestilliert und die letzten Reste Aceton im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C entfernt. (NCO-Gehalt des Reaktionsproduktes 0,1 %). Das mit 2,4-Dimethylimidazolin blockierte Diisocyanat stellt ein weißes Pulver mit einem Schmelzbereich von 85 - 105 °C dar, einer Glasumwandlungstemperatur (DTA) von 70 - 91 °C und einer Aufspalttemperatur von ca. 150 °C.

8 b. 1,2-Epoxidverbindung:

Es wurde das im Beispiel 1b beschriebene Epoxid eingesetzt.

8 c. Pigmentiertes, pulverförmiges Überzugsmittel:

Gemäß Beispiel 1c wurden pigmentierte Pulverlacke hergestellt, appliziert und eingebrannt.

	c ₁	c ₂	
Epoxid gemäß 1b :	1315	1285,4	Gew.-T.
Verlaufmittel-Masterbatch gemäß 1c:	125	125	Gew.-T.
Blockiertes TDI gemäß 8a :	60	89,6	Gew.-T.
Weißpigment (TiO ₂) :	1000	1000	Gew.-T.

Der pigmentierte Pulverlack gemäß 8 c₁ wurde bei 160 °C und 180 °C eingebrannt.

Einbrenn- bedingungen	Mechanische Daten						
	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.	GG 60
10'/180 °C	75-95	182	91	5,1-6,5	0	70	83
12'/180 °C	70-85	184	100	6,4-7,1	0	82	85
16'/160 °C	60-90	181	91	5,2-5,9	0	60	84
18'/160 °C	80-105	186	111	5,8-6,7	0	82	87
20'/160 °C	75-90	185	100	6,1-7,0	0	82	83

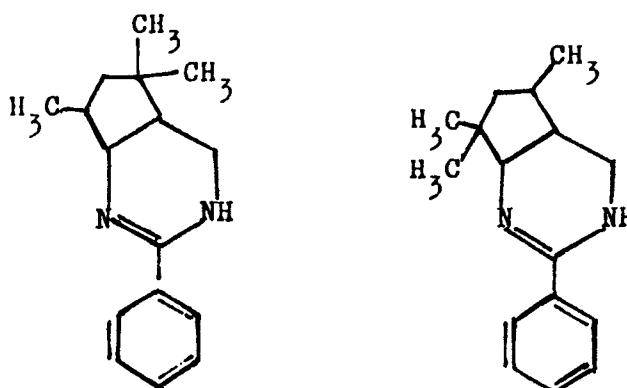
Der pigmentierte Pulverlack gemäß Beispiel 8c₂, der zwischen 160 °C und 180 °C eingebrannt wurde, zeigt eine wesentlich verbesserte Elastizität.

Einbrenn- bedingungen		Mechanische Daten					
Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.	GG 60°
6'/180 °C	50-70	187	100	4,9-5,9	0	70	83
8'/180 °C	80-90	185	100	5,6-6,8	0	82	81
10'/180 °C	75-95	188	111	7,1-7,5	0	82	87
8'/170 °C	55-65	186	100	6,5-7,1	0	82	84
10'/170 °C	70-80	189	111	7,3-8,4	0	82	85
10'/160 °C	60-75	184	111	7,9-8,4	0	82	88
12'/160 °C	70-85	187	111	8,1-8,8	0	82	84

Beispiel 9:

9 a. Herstellung eines isomeren Tetrahydropyrimidingemisches aus TMCPD und Benzoesäureester: (Verbindung A)

1 547 Gew.T. Benzoesäuremethylester wurden zu 3 125 Gew.T. eines Isomerengemisches aus 1-Amino-2-aminomethyl-3.3.5 bzw. -3.5.5-trimethylcyclopentan (TMCPD) in einen Reaktor eingefüllt, unter Rühren auf 190 °C aufgeheizt und zur Reaktion gebracht. Es stellte sich ein Druck von ca. 9 bar ein. Das Reaktionsgemisch wurde dann 2,5 h bei der Temperatur von 190 °C gehalten. Anschließend wurde der Druck entspannt und der Überschuß an TMCPD und die Abspaltprodukte Alkohol und Wasser abdestilliert. Durch Destillation im Ölpumpenvakuum (0,5 Torr) ließ sich im Temperaturbereich von 158 - 170 °C ein Isomerengemisch verschiedener Tetrahydropyrimidine der folgenden Struktur isolieren:



Das Produkt ist gelblich und hochviskos.

Ausbeute: 2 120 Gew.-Teile = 87 %, bez. auf eingesetzten Ester

	<u>gefunden</u>	<u>theoretisch</u>
mMol NH ₂ /g	4,11	4,13
5 Molgewicht	243,3	242
C	79,13 %	79,34 %
H	9,30 %	9,09 %
N	11,75 %	11,57 %

9 b. Blockiertes Polyisocyanat:

- 10 Zu einer Mischung aus 222 Gew.-T. IPDI und 300 Gew.-T. wasserfreiem Aceton wurden bei Raumtemperatur langsam
- 484 Gew.-Teile des Produktes aus 9a, die in 500 Gew.-Teilen wasserfreiem Aceton gelöst waren, zugetropft. Nach Be-
- 15 endigung der Zugabe wurde eine Stunde bei 50 °C erhitzt. Das Aceton wurde anschließend abdestilliert. Die letzten Reste an Aceton wurden durch Trocknung des Reaktionsproduktes bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank entfernt. Das mit dem Produkt aus 9a blockierte IPDI stellt ein weißes Pulver mit einem Schmelzbereich von 85 - 98 °C dar, einem durch
- 20 Differential-Thermoanalyse (-DTA) ermittelten Erweichungspunkt von 67 - 75 °C und einem Gehalt an freiem Isocyanat von < 0,2 %.

9 c. 1,2-Epoxidverbindung:

Es wurde das in Beispiel 1b beschriebene Epoxid eingesetzt.

9 d. Pigmentierter Lack:

5 Die gemahlten Produkte Epoxidverbindung, blockiertes IPDI entsprechend 9b und Verlaufmittel-Masterbatch wurden mit dem Weißpigment (TiO_2) entsprechend 1c gemischt, appliziert und eingebrannt.

10 Die Epoxidverbindung gemäß Beispiel 9c wurde mit wechselnden Mengen der blockierten Isocyanatkomponente gemäß Beispiel 9b umgesetzt.

15 Es wurden drei verschiedene Ansätze durchgeführt, bei denen das Mengenverhältnis zwischen Härter und 1,2-Epoxid variiert wurde, während die Menge Verlaufmittel (7,5 Gewichtsteile) und Weißpigment (600,0 Gewichtsteile) unverändert blieben.

Rezepturen

Kennzeichen der Mischung		d_1	d_2	d_3
blockiertes IPDI gem. 9b	Gew.-T.	24,1	46,5	68,0
Epoxid gem. 9c	"	800,9	778,5	757,0
Verlaufmittel Masterbatch s. Seite 14	"	75,0	75,0	75,0
Weißpigment (TiO_2)	"	600,0	600,0	600,0

9d 1. Für den pigmentierten Pulverlack gemäß der Rezeptur d₁.

Bei der technischen Prüfung der bei 180 - 200 °C im Laufe von 30 bis 12 Minuten eingebrannten Lacke wurden folgende Ergebnisse ermittelt:

5	Einbrenn- bedingungen	Mechanische Kenndaten					
		SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev. GG 60 °
10	12'/200 °C	60-90	190	100	5 - 7	0	30
	15'/200 °C	80-110	200	100	6-7,5	0	70
	20'/200 °C	75-100	205	111	7-8,1	0	>82
	25'/190 °C	75-100	210	91	7,5-8,0	0	>82
	30'/180 °C	80-95	201	100	7,5-8,1	0	>82

9d 2. Für den pigmentierten Pulverlack gemäß Rezeptur d₂.

15 Der pigmentierte Pulverlack gemäß 9 d₂ wurde zwischen 140 °C und 200 °C innerhalb von 14 - 4 Minuten gehärtet. Nach den verschiedenen Einbrennbedingungen zeigten diese Lacke folgende Ergebnisse:

	Einbrenn- bedingungen	Mechanische Kenndaten					
		SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev. GG 60°
5	4'/200 °C	75	191	111	7,5-8,5	0	50
	6'/200 °C	70	188	111	8-8,1	0	>82
	8'/200 °C	60-70	183	125	7,8-8,5	0	>82
10	6'/190 °C	50-85	187	111	7	0	60
	8'/190 °C	50-60	188	125	7,5-8,2	0	>82
	10'/180 °C	50-80	190	111	6,8	0	60
15	8'/180 °C	70-80	191	100	7,3-8,0	0	>82
	10'/180 °C	60-70	189	100	7,2-8,1	0	>82
	6'/170 °C	80-90	193	100	6,5-7,0	0	60
20	8'/170 °C	60-70	190	111	7,0-7,2	0	>82
	10'/170 °C	60-80	195	125	6,9-7,8	0	>82
	8'/160 °C	40-60	189	111	7-7,6	0	>82
25	10'/160 °C	55-70	190	125	7,1-7,9	0	>82
	8'/150 °C	60	183	111	4-5,5	0	30
	10'/150 °C	55-75	188	111	7-7,6	0	>82
	14'/140 °C	65-75	189	111	7-7,2	0	>82

Die bei 180 °C innerhalb 8 Minuten eingebrannten Lackfilme wurden außerdem einem Kochwassertest unterworfen. Dabei konnten nach 24 Stunden Einwirkungszeit keine Spuren eines Angriffs beobachtet werden, der Abrieb mit dem Taber-Abraser (1000 U, 1000 g, CS 17) liegt bei 30 - 45 mg. Der Gewichtsverlust ist wesentlich geringer als bei Filmen, die mit mit ϵ -Caprolactam blockierten Diisocyanaten hergestellt wurden, da das als Blockierungsmittel verwendete Tetrahydropyrimidin mit den Epoxid-Gruppen reagiert.

9d 3 für den pigmentierten Pulverlack gemäß Rezeptur d₃.

Der pigmentierte Pulverlack gemäß d₃ wurde zwischen 140 °C und 200 °C in 12 bis 4 Minuten eingebrannt. Dabei wurden folgende Versuchsergebnisse erhalten:

5	Einbrenn- bedingungen	Mechanische Kenndaten						
		SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev,	GG 60°
10	4'/200 °C	40-60	183	100	6,8-7,3	0	>82	90
	6'/200 °C	50-70	183	111	7,4	0	>82	94
	8'/200 °C	50-60	185	125	7,4-7,6	0	>82	93
	4'/190 °C	55	182	100	5,9-6,5	0	70	95
	6'/190 °C	60-70	181	111	7,1-8,0	0	>82	90
	8'/190 °C	70	188	111	7,4-7,9	0	>82	95
15	6'/180 °C	50-70	183	100	5,9-6,8	0	70	90
	8'/180 °C	85-90	181	125	6,5-7,1	0	>82	88
	10'/180 °C	70-100	185	111	7,1	0	>82	92
20	6'/170 °C	65-80	181	100	6,5-7,1	0	>82	88
	8'/170 °C	60-110	185	125	6,7-7,4	0	>82	89
	10'/170 °C	75-80	189	125	7,0-7,9	0	>82	88
	6'/160 °C	70	189	111	5,1-5,5	0	70	86
	8'/160 °C	55	187	111	5,5-6,6	0	>82	88
	10'/160 °C	45-60	183	111	7,0-7,4	0	>82	87
25	8'/150 °C	80	184	100	4,1-4,8	0	60	83
	10'/150 °C	50-65	187	111	6,0-6,6	0	>82	86
	12'/140 °C	50-60	181	111	5,1-6,3	0	>82	84

Die Lackfilme, die bei 180 °C innerhalb von 8 Minuten gehärtet wurden, zeigen ebenfalls eine ausgezeichnete Kochwasserfestigkeit, geringen Abrieb und geringen Gewichtsverlust.

10 a. Blockiertes Isocyanataddukt:

5 Zu 556 Gew.-Teile des in 2a hergestellten Adduktes aus
2 Mol IPDI und 1 Mol Diäthylenglykol wurden bei 120 °C
portionsweise 484 Gew.-Teile Verbindung A (Beispiel 9a)
so zugegeben, daß die Temperatur nicht über 125 °C an-
stieg. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Reaktions-
gemisch noch 2 Stunden bei 120 °C erhitzt. Das Reaktions-
produkt ist ein blaßgelbes Pulver mit einem Schmelz-
bereich von 89 - 101 °C, einem Erweichungspunkt (DTA)
10 von 75 - 86 °C und einem freien NCO-Gehalt von 0,2 %.

10 b. 1,2-Epoxidverbindung:

Es wurde das in Beispiel 1b beschriebene Epoxid ein-
gesetzt.

10 c. Pigmentierter Lack:

15 Gemäß Beispiel 9d wurden zwei pigmentierte Pulverlacke
mit folgenden Rezepturen hergestellt, appliziert und
eingebrannt:

Rezepturen

Kennzeichen der Mischung		d ₁	d ₂
20 blockiertes IPDI gem. 10b	Gew.-T.	45,8	89,2
Epoxid gem. 1b	"	1054,2	1010,8
Verlaufmittel Masterbatch s. Seite 14	"	100,0	100,0
Weißpigment (TiO ₂)	"	800,0	800,0

10 d. Untersuchungsergebnisse

10d 1. Für den pigmentierten Pulverlack gemäß Rezeptur
10d₁.

Nach Härtung bei 190 und 200 °C im Laufe von
25 bis 12 Minuten wurden folgende Ergebnisse
ermittelt:

5

10

Einbrenn- bedingungen	Mechanische Kenndaten						
Zeit/Temp.	SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.	GG 60°
12'/200 °C	55-80	189	100	5,1-6,5	0	20	91
15'/200 °C	75-90	192	111	6,3-7,1	0	60	90
20'/200 °C	65-95	188	111	6,5-7,3	0	>82	92
25'/190 °C	60-70	185	111	7,5	0	>82	93

15

10d 2. Für den pigmentierten Pulverlack gemäß Beispiel 10d₂.

Der pigmentierte Pulverlack gemäß Beispiel 10d₂, der
zwischen 150 °C und 200 °C im Laufe von 12 bis 4
Minuten gehärtet wurde, zeigt infolge der Erhöhung
des Vernetzeranteils eine wesentlich verbesserte
Elastizität.

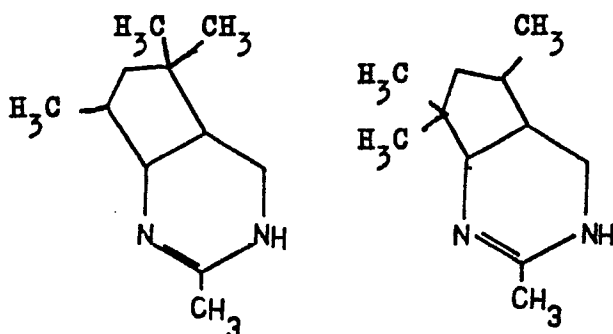
20

	Einbrenn- bedingungen	Mechanische Kenndaten					
		SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev. GG 60 °
5	4'/200 °C	75-95	183	100	3-4,1	0	60
	6'/200 °C	55-60	186	111	6,2-7,8	0	82
	8'/200 °C	40-70	185	111	6,8-7,9	0	82
10	6'/190 °C	55	180	100	6,5-7,0	0	82
	8'/190 °C	50-65	182	100	7,6	0	82
	10'/190 °C	50-60	182	111	7,6-7,8	0	82
	6'/180 °C	50-70	179	100	5,6-6,8	0	70
	8'/180 °C	40-55	181	100	7,4-7,8	0	82
	10'/180 °C	45-60	183	111	7,2-7,8	0	82
15	8'/170 °C	70	182	111	6,7-7,5	0	70
	10'/170 °C	40-55	181	100	8,0	0	82
	12'/170 °C	40-60	181	100	7,6-8,1	0	82
	8'/160 °C	45-80	182	111	5,5-6,4	0	70
	10'/160 °C	45-60	185	125	6,5-7,9	0	82
	12'/160 °C	45-65	183	111	6,5-7,6	0	82
20	12'/150 °C	40-65	181	111	5,5-7,2	0	82

11a. Herstellung des Tetrahydropyrimidin-Isomerengemisches aus
TMCPD und Essigester (Verbindung B):

1248 g eines Isomerengemisches aus 1-Amino-2-aminomethyl-
3.3.5 bzw. -3.5.5-trimethylcyclopentan (TMCPD) wurden mit
25 216 g Essigsäureäthylester (Molverhältnis 4 : 1) vermischt
und unter Rühren in einem Reaktor auf 190 °C aufgeheizt.

5 Die Reaktionsdauer betrug 2,5 Stunden. Nach dieser Zeit wurde der Diaminüberschuß zusammen mit den Abspaltprodukten Methanol und Wasser abdestilliert. Im Vakuum bei 0,5 Torr ließ sich in einem Temperaturbereich von 100 - 119 °C ein Isomerengemisch mit Tetrahydropyrimidinstruktur in einer Ausbeute von 274 g = 76 %, bez. auf Ester, abdestillieren. Das zähflüssige, gelbe Produkt enthält u.a. Verbindung folgender Formel:



10		<u>gefunden</u>	<u>theoretisch</u>
	C	73,13 %	73,33 %
	H	10,89 %	11,11 %
	N	15,75 %	15,53 %
	Äquivalentgewicht	183	180

15 11b. Blockiertes Polyisocyanat:

20 Zu 360 Gew.-T. Verbindung B wurden 222 Gew.-T. IPDI so zugetropft, daß die Temperatur im Reaktionskolben nicht über 120 °C stieg. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung bei 120 °C gehalten. Diese Bedingungen reichen für eine nahezu vollständige Umsetzung. Das Reaktionsprodukt ist ein gelbliches kristallines Pulver mit einem Schmelzbereich von 95 - 104 °C, einem Erweichungspunkt (DTA) von 59 - 74 °C und einem freien NCO-Gehalt < 0,1 %.

11 c. 1,2-Epoxidverbindung

Es wurde die in Beispiel 1b beschriebene 1,2-Epoxidverbindung eingesetzt.

11 d. Pigmentierter Lack

- 5 Gemäß Beispiel 9d wurde ein pigmentierter Pulverlack gemäß folgender Rezeptur hergestellt, appliziert und eingebrannt.

Rezepturen

Kennzeichen der Mischung			d
10	blockiertes IPDI gem. 3b	Gew.-T.	118,9
	Epoxid gemäß 1c	"	981,1
	Verlaufmittel Masterbatch s. Seite 4	"	100,0
	Weißpigment (TiO ₂)	"	800,0

- 15 11 c. Untersuchungsergebnisse für den pigmentierten Pulverlack gemäß Beispiel 11 d

Der pigmentierte Pulverlack gemäß Beispiel 11d wurde zwischen 160 ° und 200 °C im Laufe von 22 - 8 Minuten eingebrannt und erzielte folgende

20 Untersuchungsergebnisse:

	Einbrenn- bedingungen	Mechanische Kenndaten					
		SD	HK	HB	ET	GS	Imp. rev.
5	Zeit/Temp.						GG 60°
	8'/200 °C	50-70	179	111	3,8-4,1	0	70
	10'/200 °C	60-75	183	111	3,8-4,4	0	>82
	10'/190 °C	55-65	180	125	3,6-4,6	0	60
10	12'/190 °C	50-60	177	111	4,1-5,1	0	>82
	14'/180 °C	65-70	184	111	3,6-4,0	0	60
	14'/180 °C	60-85	182	111	3,9-4,8	0	>82
	16'/170 °C	55-65	186	100	3,6-4,7	0	50
	18'/170 °C	60-70	183	111	3,8-4,9	0	70
	22'/160 °C	65-80	182	111	3,6-4,4	0	60

Beispiele 12 - 14

- 15 Die folgenden Beispiele von Pulverlacken eignen sich insbesondere für die Beschichtung von Großrohren und Behältern aus Metall. Das Auftragen des Pulvers auf sandgestrahlte Stahlsubstrate, die auf eine Temperatur von 240 - 270 °C erhitzt werden, erfolgt mittels der elektrostatischen Methode.
- 20 Die Schichtstärke des ausgehärteten duroplastischen Überzuges betrug 300 - 350 µ (elektromagnetisch gemessen).

Bei den Beispielen 12 - 14 wurde das Verlaufmittel, nämlich Polyacrylsäure-n-butylester mit einem k-Wert von 30-35 direkt (also ohne die Herstellung eines Masterbatches) zugesetzt.

- 25 Die Mengenanteile der Zusätze, die Vorerhitztemperatur vor der Aufbringung der Lacke auf die Rohre und Prüfstäbe und die Verweilzeit sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in deren unterem Teil die Prüfergebnisse angegeben sind.
- 30 Zur Beurteilung der Güte der gemäß den angegebenen Rezepten hergestellten Beschichtungen wurden außer den im Abschnitt

Zusätzlich zu den vorher beschriebenen Untersuchungsmethoden wurden noch Tests durchgeführt:

1. Lagerung in kochender Natronlauge

5 Beschichtete Prüfbleche von 200 mm Länge und 8 mm Dicke wurden mit einer Metallsäge in der Mitte zersägt. Die so erhaltenen 100 mm langen Blechstücke wurden in 10-%iger, 100 °C heißer Natronlauge 28 Stunden gekocht.

2. Dornbiegeprüfung (gemäß DIN 53 152)

3. Biegeprüfung an Stahlstäben

10 Analog der Rohrbeschichtung wurde ein Stahlrundstab von 8 mm Stärke beschichtet und abgekühlt. Zur Prüfung der Beschichtung erfolgte die Biegung über einen zylindrischen Körper vom 3-fachen (= 24 mm) Durchmesser des Stabes.

4. Porenfreiheit

15 Die Prüfung wurde mit Hilfe des Porensuchgerätes "Porotest 15" der Fa. Elektro Physik, Köln, durchgeführt. Damit ist es möglich, bei Prüfspannungen bis zu 15 KV, kleinste Poren in den Beschichtungen nachzuweisen.

5. Schlagfestigkeit nach Gardner

20 In Anlehnung an den Kugelschlag nach Gardner (reverse impact) ASTM-D 2794 wurde die Beschichtung mit dem Kugelgewicht von 900 g nach einem Fall aus 102 cm Höhe schlagartig belastet.

6. Wattebauschtest

25 Beim sog. Wattebauschtest wurde ein mit MIBK oder Aceton getränkter Wattebausch 1 Minute auf die ausreagierte Beschich-

tung gedrückt. War die Schicht gut vernetzt, läßt sich die Beschichtung durch das Lösungsmittel nicht erweichen.

7. Disbonding-Test

5

Der Test wurde nach den Vorschriften des DRAFT, British Gas Standard, PS/CW 1, durchgeführt.

Rezepturen und Versuchsergebnisse bei den Beispielen 12 bis 14

Beispiel Nr.	12	13	14
blockiertes IPDI nach Beispiel 9b	72	102,4	-
blockiertes IPDI nach Beispiel 10b	-	-	100,7
Epoxid nach Beispiel 1b	1.302	1.241,6	1.243,3
Verlaufmittel	6,0	6,0	6,0
TiO ₂ (Pulver)	60,0	75,0	75,0
Chromoxidgrün	31,5	-	-
Chromechtgrün LD Supra 67 B	-	75,0	75,0
Chromgelb 62 C	24,0	-	-
Fe-Oxidrot 130 F	1,5	-	-
Fe-Oxidschwarz	3	-	-
Vorheizung der Rohre und Stäbe	270 °C	270	270
Zeit bis zum Abschrecken	45 sec	35	45
Untersuchungsmethoden			
1. Schichtdicke SD	μ		
2. Gitterschnitt nach DIN 53 151	-	360-390	370-400
3. Lagerung in kochender NaOH (28 Std.)		0	0
NaOH-Unterwanderung an einzelnen Stellen der Schnittkante	2-3	2-3	2-3
4. Dornbiegeprüfung nach DIN 53 152	2	2	2
5. Biegeprüfung an Stahlstäben	Film ohne Risse und Poren porenfrei	Film ohne Risse und Poren porenfrei	Film ohne Risse und Poren porenfrei
6. Porotest (Porotester 15 kV)	leicht	leicht	leicht
7. Schlagfestigkeit nach Gardner	0	0	0
Deformierung	beständig	beständig	beständig
Risse	beständig	beständig	beständig
8. Wattebauschttest mit MIBK	sehr gut	sehr gut	sehr gut
Aceton			
9. Disbonding-Test			
(nach 30 Tagen)			

Anstelle des in dem Beispiel 9b als Blockierungsmittel verwendeten Tetrahydropyrimidingemischs können auch andere, wie die vorstehend genannten, für diesen Zweck eingesetzt werden.

Bei Anwendung von gemischt-blockierten Polyisocyanaten, d.h.
5 sowohl mit Imidazolinen als auch mit Tetrahydropyrimidinen
blockierten, können diese durch Vermischen der Einzelbestand-
teile als auch durch Blockierung mit Gemischen cyclischer
Amidine hergestellt werden. Bei gemischt-blockierten Polyiso-
cyanaten sollte mindestens 1 Gew.% der jeweils 2. Komponente
10 mitenthalten sein.

dr.kn/lö.

Gelsenkirchen-Scholven, den 12. Aug. 1978

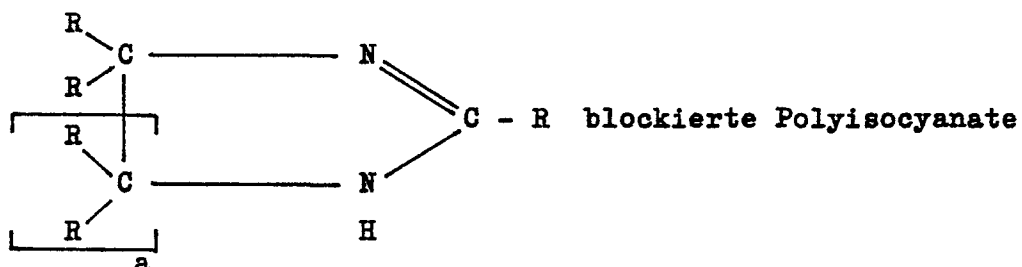
Veba-Chemie Aktiengesellschaft
Gelsenkirchen-Buer

Pulverförmige Überzugsmittel und deren Anwendung

5

Patentansprüche

1. Pulverförmige Überzugsmittel mit hoher Lagerstabilität und einer Korngröße kleiner als 0,25 mm, vorzugsweise zwischen 0,02 und 0,06 mm, auf der Grundlage von 1,2-Epoxidverbindungen mit mehr als einer 1,2-Epoxidgruppe im Molekül und einem unteren Aufschmelzpunkt von $>40^{\circ}\text{C}$, Härtungsmitteln und üblichen Lack-
- 10 zusetzen, g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h , daß das Überzugsmittel als Härtungsmittel mit cyclischen Amidinen der allgemeinen Formel

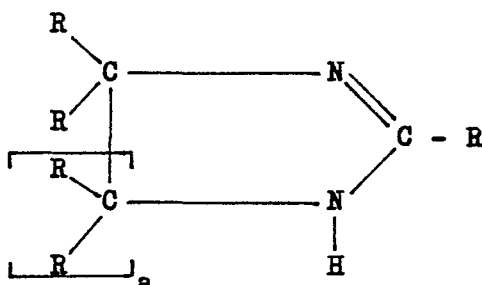


- 15 enthält, worin a 1 oder 2, R gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- und Arylrest und gegebenenfalls 2 geminale oder vicinale R's gemeinsam Bestandteile eines unsubstituierten oder alkylsubstituierten Cycloalkylringes sind, wobei das
- 20 Härtungsmittel zu 2 - 15 Gew.%, bezogen auf die Menge an fester 1,2-Epoxidverbindung, in dem Überzugsmittel vorhanden ist.

- $$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \quad \left[\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \right]_a \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \end{array} - \begin{array}{c} \text{C} = \text{N} - \text{R}' \\ \parallel \quad | \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array} \left[\begin{array}{c} -\text{N}-\text{C}-\text{X}-\text{R}''-\text{X}-\text{C}-\text{N}-\text{R}' \\ | \quad \parallel \quad \quad \quad | \quad \parallel \\ \text{H} \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \text{H} \end{array} \right]_n - \begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \quad \left[\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \right]_a \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \end{array}$$

3. Verfahren zur Herstellung der pulverförmigen Überzugsmittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die festen 1,2-Epoxydverbindungen und die Härtungsmittel, gegebenenfalls nach Zugabe der Lackzusätze, in den angegebenen Mischungsverhältnissen zunächst mischt und mindestens 30 °C unterhalb der Aufspalttemperatur das Härtungsmittel extrudiert und anschließend auf eine Korngröße kleiner als 0,25 mm, vorzugsweise < 100 µ, und einem Korngrößenmaximum zwischen 20 und 60 µ, vorzugsweise zwischen 30 und 50 µ, mahlt und gegebenenfalls die gröbere Fraktion durch Siebung entfernt.

4. Verfahren zur Herstellung von Überzügen auf der Basis von Pulverlacken durch Umsetzung von feinteiligen Gemischen von 1,2-Epoxidverbindungen, mit mehr als einer 1,2-Epoxidgruppe im Molekül und einem unteren Aufschmelzpunkt von $>40^{\circ}\text{C}$, und cyclischen Amidinen als Härtungsmittel sowie den üblichen Lackzusätzen nach Aufbringung auf das Substrat mittels bekannten Methoden durch Härtung bei erhöhter Temperatur, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß man als cyclische Amidine mit Imidazolinen und/oder Tetrahydropyrimidinen der allgemeinen Formel



- blockierte Polyisocyanate verwendet, worin a und R die beschriebene Bedeutung haben, wobei man das Härtungsmittel in solchen Mengen einsetzt, daß 2 - 15 Gew.%, bezogen auf die Menge an 1,2-Epoxidverbindung kommen, und die Härtung oberhalb der Aufspalttemperatur der blockierten Polyisocyanate durchführt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß man die Pulverlacke auf Metallrohre oder -behälter, die auf $200 - 300^{\circ}\text{C}$ erhitzt sind, appliziert und gegebenenfalls die Aushärtung des Überzuges durch die Wärmekapazität der Werkstücke ohne Zufuhr weiterer Wärmeenergie durchführt.
6. Verfahren nach Anspruch 4 und 5, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man die Pulverbeschichtung außen auf die Rohre bzw. auf die Behälter appliziert.

7. Verfahren nach Anspruch 4 und 5 , d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , daß man die Pulverbeschichtung
innen auf die Rohre bzw. Behälter appliziert.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	NL - A - 76 01739 (VEBA) * Patentanspruch *	1	C 09 D 3/58 C 08 G 59/40
A	US - A - 3 914 335 (HIDEYOSHI ZUGUKUNI et al.) * Patentanspruch 1; Seite 5, Spalte 10, Zeilen 65-67 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
			C 08 G 59/40 59/50 18/80
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	04-12-1978	DECOCKER	