

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 85112988.2

⑸ Int. Cl.⁴: **C 23 D 5/04**
B 05 D 1/06

⑱ Anmeldetag: 14.10.85

③① Priorität: 25.10.84 DE 3439007

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.04.86 Patentblatt 86/18

④④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

⑦① Anmelder: BAYER AG
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

⑦② Erfinder: Schittenhelm, Hans-Joachim, Dr.
Walter-Flex-Strasse 6
D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑦③ Erfinder: Joseph, Werner, Dr.
Ludwig-Aschoff-Strasse 20
D-5000 Köln 80(DE)

⑤④ Verfahren zum elektrostatischen Versprühen anorganischer Pulver.

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum elektrostatischen Versprühen von Gemischen unterschiedlicher anorganischer Pulver mit hohem Oberflächenwiderstand, insbesondere von Emailpulvern und Farbkörpern, auf metallische Substrate. Dabei werden vor dem elektrostatischen Versprühen aus den hinsichtlich Dichte, Teilchengröße und elektrischem Widerstand unterschiedlichen Pulverteilchen einheitliche Agglomerate gebildet und diese einheitlichen Agglomerate versprüht.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Br/ABc 24. Okt. 1984

Verfahren zum elektrostatischen Versprühen anorganischer Pulver

Die vorliegende Erfindung betrifft den elektrostatischen Auftrag von Pulvergemischen physikalisch unterschiedlicher Systeme, insbesondere den elektrostatischen Pulverauftrag von Emailpulver und Farbkörpermischungen.

- 5 Aus der deutschen Patentschrift 2 015 072 ist es bekannt, Emailpulver mit hohem elektrischen Widerstand für den elektrostatischen Pulverauftrag herzustellen, indem man der Emailfritte elektrisch isolierende Substanzen zusetzt, die mit den SiOH-Gruppen der Frittenoberfläche
10 reagieren. Auf diese Weise gelingt es, im wesentlichen homogene Emailpulver mit hohem Oberflächenwiderstand zu erhalten und diese elektrostatisch auf metallische Substrate aufzubringen und eine gute Haftung zu erzielen.

- Beim elektrostatischen Pulverauftrag von Emails für Farb-
15 emaillierungen, die aus einem Gemisch von Emailfritte und Farbkörper bestehen, treten aufgrund der allgemein unterschiedlichen Dichte, Teilchengröße und Widerstand von Emailpulver und Farbkörpern während des elektro-

statischen Pulverauftrags Entmischungen auf, die einer breiteren Anwendung des elektrischen Pulverauftrags von Fritte/Farbkörpersystemen bei Farbemaillierungen bisher entgegenstehen. Infolge dieser Entmischungen
5 ist es insbesondere bei Pastelltönen nicht mehr möglich, konstante einheitliche Farbtöne durch pulverelektrostatischen Auftrag zu erzielen.

Während Emailpulver für den Auftrag im elektrischen Feld üblicherweise mittlere Teilchengrößen von 10 bis 60 μm und eine Dichte von etwa 2,4 g/cm^3 aufweisen, liegen die
10 entsprechenden Werte für Farbkörper beispielsweise bei 1 bis 5 μm bzw. 4 bis 6 g/cm^3 . Werden diese nun gemeinsam unter Zuhilfenahme von Förderluft elektrostatisch versprüht, kommt es auf dem Weg von der elektrostatischen Sprüheinrichtung zu dem zu beschichtenden Werk-
15 stück aufgrund der Schwerkraft (Dichte), aufgrund aerodynamischer Einflüsse (Teilchengröße) sowie des elektrischen Feldes (Widerstand) zu Entmischungen, was zu ungleichmäßigen, schwankenden Farbtönen am emaillierten Substrat führt. Diese Farbunterschiede werden bei
20 kontinuierlichem Auftrag durch Rückführung des Pulvers in den Pulverkreislauf sowie Zugabe von Frischpulver noch verstärkt.

Es wurde nun gefunden, daß derartige Mischsysteme ohne
25 die nachteilige Entmischung elektrostatisch versprühbar sind, wenn vor dem elektrostatischen Auftrag aus den Pulverteilchen mit den physikalisch unterschiedlichen Eigenschaften im wesentlichen einheitliche Agglomerate, z.B. aus Emailfritteteilchen und Farbkörperpartikeln ge-
30 bildet werden und diese Agglomerate versprüht werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zum elektrostatischen Versprühen von Gemischen unterschiedlicher anorganischer Pulver mit hohem Oberflächenwiderstand, insbesondere von Emailpulvern und Farbkörpern, auf metallische Substrate, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß vor dem elektrostatischen Versprühen aus den hinsichtlich Dichte, Teilchengröße und elektrischem Widerstand unterschiedlichen Pulverteilchen im wesentlichen einheitliche Agglomerate gebildet und diese einheitlichen Agglomerate versprüht werden.

Die Agglomerate werden erfindungsgemäß dadurch hergestellt, daß man die in Teilchengröße und Dichte unterschiedlichen Pulver mit einem agglomerationsfördernden Verklebungsmittel vermischt bzw. gemeinsam vermahlt. Die Konzentration des Verklebungsmittel ist dabei so zu wählen, daß größere Teilchenzusammenballungen vermieden werden, jedoch kleinere Teilchen an größeren Teilchen haften bleiben. Im Idealfall werden dabei Agglomerate erhalten, die jeweils aus einem größeren Emailpulverteilchen mit daran haftenden kleineren Farbkörperteilchen bestehen.

Für den elektrostatischen Pulverauftrag ist es wesentlich, daß die Zugabe des Agglomerationsmittels nicht gleichzeitig zu einer Verschlechterung der Pulvereigenschaften wie Erniedrigung des elektrischen Pulverwiderstands oder Verminderung der Fluidität des Pulvergemisches führt. Bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung ist es zweckmäßig, Emailfritte und Farbkörperpulver, z.B. nach der Deutschen Patentschrift 2 015 072 gemeinsam mit siliziumorganischen Verbindungen so zu vermahlen, daß sie

einen für den elektrostatischen Pulverauftrag geeigneten elektrischen Widerstand aufweisen. Die agglomerationsfördernden Substanzen können dabei vor, während oder nach dem Mahlprozeß zugegeben werden. Im letzteren Fall wird
5 das Gemisch zur besseren Verteilung und Bildung geeigneter Agglomerate kurze Zeit einer mahlenden Bewegung unterworfen.

Erfindungsgemäß werden Emailfritte und Farbkörper in Mahlvorrichtungen, z.B. in Kugelmühlen, unter Zugabe
10 von siliciumorganischen Verbindungen und Agglomerationsmittel auf die erforderlichen Mahlfineinheit vermahlen.

Die Si-organischen Verbindungen werden in Mengen von 0,1-1,0 Gew.-% - bezogen auf den Frittenanteil - vorzugsweise 0,2-0,4 Gew.-%, die Agglomerationsmittel
15 in Mengen von etwa 0,1 - 0,5 Gew.-% zugegeben.

Als Si-organische Verbindungen können eingesetzt werden: Organopolysiloxane, Organosilazane, Organosiloxanole. Bevorzugt sind Methyl-Wasserstoff-siloxane, Dimethylsiloxan, Hexamethyldisilazon, Methyl-vinyl-siloxan.

20 Als Agglomerationsmittel eignen sich insbesondere Siebdrucköle, wie z.B. Pinienöl oder ungesättigte Fettsäuren wie z.B. Leinöl oder Ricinusöl. Des weiteren können Polyphenole, wie z.B. Tannin für den erfindungsgemäßen Zweck eingesetzt werden.

Die Bildung der aus Fritteteilchen und Farbkörpern bestehenden Agglomerate läßt sich unschwer dadurch nachweisen, daß nach dem Absieben des gemahlten Pulvers auf einem Sieb mit einer Maschenweite von 40 µm ein homogener gefärbter Rückstand verbleibt, der aus an sich farblosen Fritteteilchen besteht, an denen Farbkörper angelagert sind. Falls die erfindungsgemäße Agglomeratbildung nicht zustande kommt, werden durch den beschriebenen Siebtest Fritteteilchen von den feindispersen Farbkörperpartikeln getrennt, es bleiben auf dem Sieb die groberen farblosen Fritteteilchen zurück.

Die auf diese Weise erhaltenen Farbpulveragglomerate zeichnen sich durch hohen elektrischen Widerstand und gute Fluidität aus. Beim Versprühen des auf diese Weise hergestellten Pulvers auf metallische Substrate tritt keine Separation der Fritte- und Farbkörperteilchen auf. Emailtechnisch ist dies dadurch nachzuweisen, daß ein pulverelektrostatisch beschichtetes Stahlblech nach dem Einbrennen die gleiche Farbe (Farbort und Helligkeit) aufweist wie eine mit rekuperiertem Pulver auf gleiche Weise beschichtete Probe.

Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung soll nun anhand der vorliegenden Beispiele noch näher erläutert werden (§-Angaben sind jeweils Gew.-%).

Beispiel 1

In eine 1 kg Porzellan-Kugelmühle wurden 950 g handels-
übliche Transparentemailfritte in Schuppenform, 50 g
Rutilfarbkörper, 3,5 kg Aluminiumoxid-Schwermahlkugeln
5 mit einem mittleren Durchmesser von 20-30 mm, 4 g
Methyl-H-Siloxan einer Viskosität von 15 mPa.sec
sowie 2 g Tannin eingefüllt. Danach wurde die Mühle ver-
schlossen und das Mahlgut solange vermahlen, bis der Rück-
stand auf dem 40 µm Sieb weniger als 20 % betrug. Das so
10 erhaltene Pulvergemisch hatte nach einer Lagerzeit von
24 h an der Luft bei Raumtemperatur von 23°C und einer
relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % einen elektrischen
Widerstand über $10^{12} \Omega$.

Das so erhaltene Pulvergemisch wurde mit einer handels-
15 üblichen Elektrostatikpistole unter Anlegen von 80 KV
Spannung an die Koronaelektrode auf ein 10 x 10 cm, in
üblicher Weise entfettetes und gebeiztes Stahlblech
aufgesprüht. Nach dem Aufbringen von 4-5 g Pulver/dm²
wurde die pulverelektrostatisch beschichtete Probeplatte
20 bei 820°C 3,5 min eingebrannt und anschließend farbme-
trisch vermessen.

Das nicht auf der Platte abgeschiedene Pulvergemisch wur-
de gesammelt und unter den gleichen Bedingungen auf ein
zweites Stahlblech derselben Größe aufgesprüht und
25 wiederum eingebrannt. Die farbmessende Messung dieses
rekuperierten Pulvers ergab keine Unterschiede zum ersten
Auftrag. Dies zeigt eindeutig, daß sich durch das erfin-

dungsgemäße Verfahren Agglomerate gebildet haben und keine farbverändernde Entmischung der Fritte und Farbkörperpartikel auftrat.

Beispiel 2

- 5 Wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde in die gleiche Kugelmühle wiederum 950 g handelsübliche Transparentemailfritte, 50 g Rutilfarbkörper, 4 g Siloxan gemäß Beispiel 1 sowie 1 g Ricinusöl eingefüllt und solange vermahlen, bis das Kornverteilungsmaximum des Pulvergemisches unter 40 µm
10 lag und weniger als 20 % Rückstand auf dem Sieb verblieb.

- Der elektrische Widerstand des Pulvergemisches lag nach 24-stündigem Lagern bei Raumtemperatur und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit bei $8 \cdot 10^{11} \Omega$. Das so erhaltene Fritte-Farbkörper-Pulvergemisch wurde wie im Beispiel 1 beschrieben durch Aufsprühen und Einbrennen emailtechnisch ge-
15 prüft. Die mit Frischpulver und rekuperiertem Pulver beschichteten Testplatten zeigten keine Farbunterschiede.

- Die Bildung von einheitlichen Agglomeraten aus Farbkörper und Fritteteilchen läßt sich in einfacher Weise dadurch
20 nachweisen, daß man das Pulvergemisch auf einem 40 µm Sieb absiebt. Der Siebrückstand ist gefärbt; unter dem Mikroskop sieht man Fritte/Farbkörper-Agglomerate. Ohne Ricinusölzugabe werden die feinen Farbkörper beim Absieben von dem transparenten Frittepulver getrennt, es
25 verbleiben als Siebrückstand farblose Frittepartikel.

Patentansprüche

1. Verfahren zum elektrostatischen Versprühen von Gemischen unterschiedlicher anorganischer Pulver mit hohem Oberflächenwiderstand, insbesondere von Emailpulvern und Farbkörpern, auf metallische Substrate, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem elektrostatischen Versprühen aus den hinsichtlich Dichte, Teilchengröße und elektrischem Widerstand unterschiedlichen Pulverteilchen einheitliche Agglomerate gebildet und diese einheitlichen Agglomerate versprüht werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Emailfritte-/Farbkörpergemischen vor oder während der Vermahlung siliziumorganische Verbindungen, die mit den Si-OH Gruppen der anorganischen Pulver reagieren und weiter ungesättigte organische, vorzugsweise Hydroxylgruppen enthaltende Verbindungen zur Agglomeratbildung zugibt und gemeinsam vermahlt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als siliziumorganische Verbindungen Methyl-H-Polysiloxan und als agglomerierende Substanzen Pinienöl und Ricinusöl zugesetzt und gemeinsam vermahlen werden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als siliziumorganische Verbindung Methyl-H-

Polysiloxan und als agglomerierende Substanz Tannin
zugegeben und gemeinsam vermahlen werden.