



(19)

REPUBLIK  
ÖSTERREICH  
Patentamt

(10) Nummer:

**AT 411 529 B**

(12)

## **PATENTSCHRIFT**

(21) Anmeldenummer:

A 2078/96

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C09D 5/25**

(22) Anmeldetag:

29.11.1996

H01B 3/18

(42) Beginn der Patentdauer:

15.02.1999

(45) Ausgabetag:

25.02.2004

(56) Entgegenhaltungen:

HANS KITTEL "LEHRBUCH DER LACKE UND  
BESCHICHTUNGEN"  
BD. III, 1976, P. 396 FF.  
JP 53-115627 A, PATENT ABSTRACTS OF  
JAPAN VOL. 2, NR. 148, SECTION C, P.  
3502C78  
DATABASE QUESTEL WPIL NO. 78-82752  
(DERWENT PUBLICATION LTD.)  
US 4874806A  
METALLSÄUREESTER-/CHELATE,  
BROSCHÜRE DER FA. HÜLS  
AKTIENGESELLSCHAFT, 1992, P. 26, 27, 46,  
48, 49, 53, 54, 62, 63, 67, 71

(73) Patentinhaber:

DUPONT PERFORMANCE COATINGS  
AUSTRIA GMBH  
A-2353 GUNTRAMSDORF,  
NIEDERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:

WIMMER MICHAEL DR.  
MÖDLING, NIEDERÖSTERREICH (AT).

(54) **ÜBERZUGSMITTEL ZUR HERSTELLUNG EINER ELEKTRISCH ISOLIERENDEN BESCHICHTUNG  
AUF ELEKTROSTAHLBLECH**

**B**

(57) Überzugsmittel zur Herstellung einer elektrisch isolierenden Beschichtung auf Elektrostahlblech mit guter Stanzbarkeit, Schweißbarkeit, Glühbeständigkeit und einem hohen Isolationswiderstand, welches aus einer metallorganischen Komponente und einem organischen Filmbildner sowie gegebenenfalls chemisch inerten anorganischen Pigmenten und/oder Füllstoffen und anderen üblichen Zusätzen, wie Entschäumern, Verlaufmitteln, Katalysatoren und dgl., besteht, dadurch gekennzeichnet, daß die metallorganische Komponente aus vierwertigen Metallsäureestern oder Metallchelatkomplexen der allgemeinen Formel M(OR)<sub>4</sub>, worin M Titan oder Zirkon und R gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> Alkylreste oder Chelat-, Di- oder Trialkylamin, Di- oder Trialkanolamin, Mono- oder Diglykolat, Acetylacetat-, Äthylacetoacetat-, oder Ammoniumlactato-Reste bedeutet und die organische Komponente aus wasserverdünnbaren Polyester-, Acryl-, Acrylcopolymer-, Alkyd-, Phenol- oder Aminoharzen, die neutralisierbare Gruppen aufweisen oder mit Emulgatoren in wässrigem Milieu leicht verteilbar sind, besteht.

**AT 411 529 B**

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Überzugsmittel zur Herstellung einer elektrisch isolierenden Beschichtung auf Elektrostahlblech.

Es ist bekannt, daß bei der Herstellung von magnetisierbaren Kernen elektrischer Betriebsmittel - wie Transformatoren, Generatoren oder Motoren - einzelne Bleche zu einem massiven Kern gestapelt werden. Diese Elektrostahlbleche müssen gegeneinander elektrisch isoliert werden. Vor dem Stapeln der Bleche muß aus einem kontinuierlichen Elektroband Stückgut in Form von Segmenten gestanzt werden. Als Verbindungsweise des Blechstapels kann neben Klammern, Nieten und Verschrauben auch ein Verschweißen erfolgen. Um ideale magnetische Eigenschaften auch nach den genannten thermischen und mechanischen Belastungen zu erhalten, kann ein solcher Eisenkern einer Schlußglühung unterzogen werden.

Beschichtungen von Elektrostahlblech mit der erforderlichen Stanzbarkeit, Schweißbarkeit und Glühbeständigkeit sind aus einer Kombination eines anorganischen und eines organischen Filmgebildners aufgebaut und können darüberhinaus auch Pigmente und Füllstoffe enthalten. Derartige Beschichtungen sind als Phosphat- oder Chromattypen am Markt vorhanden und Stand der Technik. Phosphattypen zeigen jedoch eine zu hohe Sprödigkeit, die sich negativ auf die Haftung am Elektrostahlblech auswirkt und zu einer verminderten Stanzfähigkeit der beschichteten Bleche führt. Chromattypen sind unter dem Aspekt der Umweltverträglichkeit problematisch. Beide Systeme weisen außerdem einen pH-Wert im stark sauren Bereich auf, der sich in Form von Korrosionserscheinungen auf den Applikationseinrichtungen negativ auswirkt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Überzugsmittel zur Herstellung einer elektrisch isolierenden Beschichtung bereitzustellen, welches die vorgenannten Nachteile der bisherigen Beschichtungssysteme nicht aufweist und ohne Einschränkung schweißbar und glühbeständig ist bei einer guten Stanzbarkeit der beschichteten Elektrostahlbleche.

Überzugsmittel zur Herstellung einer elektrisch isolierenden Beschichtung auf Elektrostahlblech mit guter Stanzbarkeit, Schweißbarkeit, Glühbeständigkeit und einem hohen Isolationswiderstand, welches aus einer metallorganischen Komponente und einem organischen Filmbildner sowie gegebenenfalls chemisch inerten anorganischen Pigmenten und/oder Füllstoffen und anderen üblichen Zusätzen, wie Entschäumern, Verlaufmitteln, Katalysatoren und dergleichen besteht, dadurch gekennzeichnet, daß die metallorganische Komponente ein metallorganischer Filmbildner in einer filmbildungsfunktionellen Menge ist und aus vierwertigen Metallsäureestern oder Metallchelatkomplexen der allgemeinen Formel  $M(OR)_4$ , worin M Titan oder Zirkon und R gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte  $C_1-C_{20}$ -Alkylreste oder Chelat-, Di- oder Trialkylamin-, Di- oder Trialkanolamin-, Mono- oder Diglykolat-, Acetylacetonat-, Äthylacetoacetat- oder Ammoniumlactato-Reste bedeutet, und der organische Filmbildner aus wasserverdünnbaren Polyester-, Acryl-, Acrylcopolymer-, Alkyd-, Phenol- oder Aminoharzen, die neutralisierbare Gruppen aufweisen oder mit Emulgatoren in wässrigem Milieu leicht verteilt sind, besteht.

Nach einer besonderen Ausführungsform liegt das erfindungsgemäße Überzugsmittel als zweikomponentige Zubereitung vor.

Das Aufbringen auf das Substrat erfolgt vorzugsweise durch Walzen oder Spritzen. Das Ausären der Beschichtung wird bei einer Temperatur zwischen 150 und 450°C, vorzugsweise 250 bis 350°C, während einer Zeitdauer von mindestens 10 sec durchgeführt.

Als organische Bindemittelkomponente eignen sich Kunstharze, wie z.B. Dispersionen auf Basis von Acrylaten, Styrol oder Butadien. Darüber hinaus ist auch eine Kombination der vorgenannten Harze möglich.

Zur Erhöhung der Schichtstärke können anorganische Füllstoffe, wie z.B. keramische, und/oder Pigmente eingesetzt werden. Verwendung finden Füllstoffe und Pigmente, die in Bezug auf ihre chemische Umgebung aber inert sein müssen. Vorzugsweise sind Füllstoffe mit einem durchschnittlichen Korndurchmesser von weniger als 1 µm einzusetzen, da aufgrund der üblichen Schichtstärke von 1 bis 4 µm von derartigen Beschichtungen Füllstoffe mit einem größeren mittleren Korndurchmesser Verlaufsstörungen der Beschichtungen verursachen können.

Ein wesentlicher Vorteil besteht darin, daß die mit dem erfindungsgemäßen Überzugsmittel hergestellten Beschichtungen einen hohen Isolationswiderstand aufweisen und eine einwandfreie Schweißnaht mit hoher Geschwindigkeit zum Zusammenhalten der gestapelten Bleche gezogen werden kann. Nach dem Schlußglühen des beschichteten und verbundenen Blechstapels bleibt

der Isolationswiderstand auf einem hohen Niveau erhalten. Die Verarbeitung des erfindungsgemäßen Überzugsmittels kann im Gegensatz zu herkömmlichen stark sauren und chromathältigen Beschichtungsmitteln korrosionsarm und weitestgehend gefahrlos erfolgen. Es besteht auch keine Beeinträchtigung der Umwelt, sodaß besondere Vorsichtmaßnahmen bei der Anwendung dieses

5 Beschichtungssystems entfallen können.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen näher beschrieben, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

Beispiel 1: Einkomponentiger Klarlack auf Basis eines Triäthanolamintitanates mit einem Acrylharz als organisches Bindemittel:

10 54 Gew.-Teile Triäthanolamintitanat (80 %-ig in Isopropanol)

14 Gew.-Teile eines Acrylharzes

1 Gew.-Teil Dimethyläthanolamin

25 Gew.-Teile vollentsalztes Wasser

werden gemischt.

15 Zur Verhinderung der Schaumbildung werden 0,5 Gew.-Teile einer grenzflächenaktiven Substanz der Mischung zugesetzt. Um einen guten Verlauf am Blechsubstrat bei der Walzapplikation zu erreichen, können zusätzlich 6 Gew.-Teile Methyldiglykol zugesetzt werden.

Diese Formulierung wurde mittels Walzapplikation auf Elektrostahlblech der Qualität V800-50A aufgetragen und anschließend bei einer Temperatur von 300 °C über einen Zeitraum von 30 sec ausgehärtet. Die Trockenschichtstärke betrug 1,5 um ± 0,2 µm. Die Eigenschaften der erzeugten Beschichtung sind aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich.

Beispiel 2: Einkomponentiger pigmentierter Lack auf Basis eines Triäthanolamintitanates mit einem Acrylharz als organisches Bindemittel:

49 Gew.-Teile Triäthanolamintitanat (80%-ig in Isopropanol)

25 13 Gew.-Teile eines Acrylharzes

1 Gew.-Teil Dimethyläthanolamin

10 Gew.-Teile hochdisperse Kieselsäure

30 Gew.-Teile vollentsalztes Wasser

werden in einem Dispersionsrührwerk gemischt.

30 Zur Verhinderung der Schaumbildung werden 0,5 Gew.-Teile einer grenzflächenaktiven Substanz der Mischung zugesetzt. Um einen guten Verlauf am Blechsubstrat bei der Walzapplikation zu erreichen, können zusätzlich 6 Gew.-Teile Methyldiglykol zugesetzt werden.

Die Verarbeitung erfolgte unter den Bedingungen des Beispiels 1. Die Eigenschaften der erzeugten Beschichtung sind aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich.

35 Beispiel 3: Zweikomponentiger pigmentierter Lack auf Basis eines Acetylacetontitanates mit einem mit Melaminharzen vernetzbaren Acrylharz als organisches Bindemittel:

Es werden zwei getrennte Komponenten hergestellt, die im Mischungsverhältnis A:B = 1:2 unmittelbar vor der Verarbeitung gemischt werden. Die Topfzeit dieser Mischung beträgt bei Raumtemperatur 24 h.

40 Komponente A:

100 Gew.-Teile eines Titanacetylacetons (75%-ig in Isopropanol)

20 Gew.-Teile eines Dihydroxybis-(ammonium-lactato)-titanates (50%-ig in Wasser) werden gemischt.

Komponente B:

45 24 Gew.-Teile eines Acrylatharzes

2 Gew.-Teile Dimethyläthanolamin

40 Gew.-Teile vollentsalztes Wasser

3 Gew.-Teile eines teilmethylierten Melaminharzes

50 15 Gew.-Teile Aluminiumsilikat mit einem mittleren Korndurchmesser von unter 2 µm werden gemischt.

Zur Verhinderung der Schaumbildung wird 1 Gew.-Teil einer grenzflächenaktiven Substanz der Komponente B zugesetzt. Um einen guten Verlauf am Blechsubstrat bei der Walzapplikation zu erreichen, können zusätzlich 3 Gew.-Teile Butyldiglykol der Komponente B zugesetzt werden.

Nach Mischung der Komponenten A und B wurde das Überzugsmittel wie in Beispiel 1 beschrieben verarbeitet. Die Eigenschaften der erzeugten Beschichtung sind aus der nachstehenden

5 Tabelle ersichtlich.

Die gemessenen Eigenschaftswerte der mit den Überzugsmitteln gemäß den Beispielen 1 bis 3 beschichteten Elektrostahlbleche sind in der folgenden Tabelle aufgelistet:

10 In Zeile 2 ist die Trockenschichtstärke in  $\mu\text{m}$  angegeben.

15 In Zeile 3 ist die Veränderung der Beschichtung bei einem Lösungsmittelwischtest mit Aceton angegeben. Hierbei ist nach 30 maligem Hin- und Her-Wischen eines mit Aceton getränkten Wattebausches die Veränderung der Filmoberfläche beurteilt worden.

20 In Zeile 4 ist die Haftfestigkeit bzw. Elastizität der Beschichtung angegeben, die nach der Norm ISO 6860 mit dem konischen Dorn gemessen wurde. Als Merkmal ist der Durchmesser der Biegung in mm angegeben, unter dem keine Risse zu beobachten sind.

25 In Zeile 5 ist der Gitterschnittest angegeben, wobei ein Mehrschneidegerät B nach Norm DIN 53151 verwendet wurde. Die Beurteilung erfolgt von Gt0 bis Gt5.

30 In Zeile 6 ist die Korrosionsbeständigkeit nach Norm DIN 50017 angegeben, wobei das beschichtete Blech 8 h einer Atmosphäre von 40°C und 100% rel. Luftfeuchtigkeit ausgesetzt wurde. Über nachfolgende 16 h erfolgte ein Abklingen auf normale Umgebungsbedingungen. Die Rostgradbestimmung erfolgte nach Norm DIN 53210.

35 In Zeile 7 ist der Isolationswiderstand vor der Glühung mit dem nach Norm ASTM A717-81 normten Franklin-Tester in der Einheit  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  angegeben.

40 Wie in Zeile 7 ist auch in Zeile 8 der Isolationswiderstand angegeben, nur erfolgte die Messung nach dem in Norm DIN 46400/2 beschriebenen Glühprozeß.

45 In Zeile 9 ist die maximal mögliche Schweißgeschwindigkeit, bei der eine blasen- und lunkerfreie Schweißnaht erzielt werden kann (nach dem Stahl-Eisen-Prüfblatt SEP 1210) angegeben.

1	Eigenschaft	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
2	Trockenschichtstärke	$1,5 \mu\text{m} \pm 0,2$	$1,5 \mu\text{m} \pm 0,2$	$1,5 \mu\text{m} \pm 0,2$
3	Lösungsmittelbeständigkeit 30 mal mit Aceton	keine Veränderung	keine Veränderung	keine Veränderung
4	Haftfestigkeit mit konischem Dorn ISO 6860	< 3 mm	< 3 mm	< 3 mm
5	Gitterschnitt DIN 53151	Gt0	Gt0	Gt0
6	Korrosionsbeständigkeit DIN 50017, 53210	Ri 1	Ri 1	Ri 0
7	Isolationswiderstand vor dem Glühen ASTM A717-81	$> 50 \Omega\cdot\text{cm}^2$	$> 50 \Omega\cdot\text{cm}^2$	$> 100 \Omega\cdot\text{cm}^2$
8	Isolationswiderstand nach dem Glühen DIN 46400/2, ASTM A717-81	$> 20 \Omega\cdot\text{cm}^2$	$> 20 \Omega\cdot\text{cm}^2$	$> 50 \Omega\cdot\text{cm}^2$
9	Schweißgeschwindigkeit SEP 1210	> 1000 mm/min	> 1250 mm/min	> 750 mm/min

45 PATENTANSPRÜCHE:

- 50 1. Überzugsmittel zur Herstellung einer elektrisch isolierenden Beschichtung auf Elektrostahlblech mit guter Stanzbarkeit, Schweißbarkeit, Glühbeständigkeit und einem hohen Isolationswiderstand, welches aus einer metallorganischen Komponente und einem organischen Filmbildner sowie gegebenenfalls chemisch inerten anorganischen Pigmenten und/oder Füllstoffen und anderen üblichen Zusätzen, wie Entschäumern, Verlaufmitteln, Katalysatoren und dergleichen besteht, dadurch gekennzeichnet, daß die metallorganische Komponente ein metallorganischer Filmbildner in einer filmbildungsfunktionellen Menge ist und aus vierwertigen Metallsäureestern oder Metallchelatkomplexen der allgemeinen Formel  $M(OR)_4$  besteht, worin M Titan oder Zirkon und R gleiche oder verschiedene, geradzahlige

5 kettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylreste oder Chelat-, Di- oder Trialkylamin-, Di- oder Trialkanolamin-, Mono- oder Diglykolat-, Acetylacetonat-, Äthylacetacetat- oder Ammoniumlactato-Reste bedeutet, und der organische Filmbildner aus wasserverdünnbaren Polyester-, Acryl-, Acrylcopolymer-, Alkyd-, Phenol- oder Amino-

- 10 harzen, die neutralisierbare Gruppen aufweisen oder mit Emulgatoren in wässrigem Mi-  
lieu leicht verteilbar sind, besteht.
2. Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als zweikomponentige Zubereitung vorliegt.
  3. Verfahren zur Herstellung eines Überzugsmittels nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aushärtung der Beschichtung bei einer Temperatur zwischen 150 und 450°C während einer Zeitdauer von mindestens 10 sec erfolgt.
  4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Aushärtung vorzugsweise bei einer Temperatur von 250 bis 350°C erfolgt.

15

**KEINE ZEICHNUNG**

20

25

30

35

40

45

50

55