



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 515 405 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- 49 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **07.12.94** 51 Int. Cl.⁵: **B05D 1/00, B01D 15/00**
- 21 Anmeldenummer: **91903197.1**
- 22 Anmeldetag: **22.01.91**
- 86 Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP91/00113
- 87 Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 91/12087 (22.08.91 91/19)

54 **VERFAHREN ZUR INLINE-TROCKNUNG VON N-METHYLPYRROLIDON ENTHALTENDEN
POLYAMIDIMIDDRÄHTLACKEN IN LACKIERANLAGEN.**

- 30 Priorität: **14.02.90 DE 4004462**
- 43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.12.92 Patentblatt 92/49
- 49 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
07.12.94 Patentblatt 94/49
- 84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE
- 56 Entgegenhaltungen:
WO-A-86/03686
DE-B- 1 143 634
FR-A- 2 278 138
GB-A- 2 151 501
- World Patents Index (Latest), AN 84-291449,
week 47, 12 October 1984, Derwent Publica-
tions Ltd, (London, GB), & JP, A, 59179623 (HI-
TACHI CHEMICAL K.K.) see abstract**

- 73 Patentinhaber: **Dr. Beck & Co. AG**
Postfach 28 01 80,
Grossmannstrasse 105
D-20514 Hamburg (DE)
- 72 Erfinder: **RUNGE, Joachim**
I. Krögerweg 5
D-2057 Reinbek (DE)
Erfinder: **LIENERT, Klaus-Wilhelm**
Bernadottestrasse 54
D-2000 Hamburg 50 (DE)
Erfinder: **GOODEN, Denis Harry**
29 Greenfields Way
Horsham, West Sussex RH12 4LF (GB)
- 74 Vertreter: **Münch, Volker, Dr.**
BASF Lacke + Farben AG
Patente/Lizenzen/Dokumentation
Postfach 61 23
D-48136 Münster (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 515 405 B1

World Patents Index (Latest), AN73-47564U,
week 34, 1973, DerwentPublications Ltd,
(London, GB), & JP,A, 47043096 (SHIMIZU S.)
see abstract

World Patents Index (Latest), AN84-184811,
week 30, 14 June 1984, DerwentPublications
Ltd, (London, GB), & JP,A, 59102932 (MIT-
SUBISHI RAYON K.K.)et al.) see abstract

World Patents Index (Latest), AN 87-097754,
week 14, 27 February1987, Derwent Publica-
tions Ltd, (London, GB), & JP,A,
62045578(SEISAN KAIHATSU KAGAKU) see
abstract

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Trocknen von N-Methylpyrrolidon enthaltenden Polyamidimidrahtlacken, die in Lackieranlagen im Kreislauf zwischen Lackgeber und Vorrats-

5 tank geführt werden.
Werden hygroskopische Lacke auf der Basis feuchtigkeitsempfindlicher Bindemittel und/oder Härter in Lackieranlagen mit großer offener Lackoberfläche und gleichzeitig hoher absoluter Luftfeuchtigkeit verarbeitet, so kommt es häufig zu einer störenden Gelbildung und somit zu erheblichem wirtschaftlichen Verlust infolge von Produktionsausfall, Materialverlust und zusätzlichen Personalkosten.

10 Derartige Probleme treten insbesondere bei der Verarbeitung von Polyamidimidrahtlacken auf, die N-Methylpyrrolidon als Lösungsmittel enthalten. Bereits bei Wassergehalten dieser Drahtlacke oberhalb von etwa 5 Gew.-% treten verschiedene Probleme auf. So kann der Anstieg des Wassergehaltes zu einem Viskositätsanstieg des Lackes führen, was sich auf seine Verarbeitungsfähigkeit ungünstig auswirkt. Außerdem führt der Wassergehalt der Lacke zu Oberflächenfehlern in den eingebrannten Lackfilmen. Bei
15 ungünstigen Verhältnissen, wie z.B. einer hohen absoluten Luftfeuchtigkeit, traten dadurch bisher erhebliche wirtschaftliche Verluste auf.

Die Wasseraufnahme des Lackes kann zwar z.B. dadurch erniedrigt werden, daß der Anteil des Verschnittmittels im Lack erhöht und damit der Anteil an N-Methylpyrrolidon erniedrigt wird, jedoch kann der Anteil der Verschnittmittel nicht unbegrenzt erhöht werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in dem Kapseln des
20 Auftragssystems sowie dem Überlagern mit trockenem Schutzgas. Aber auch dies bietet keinen vollständigen Schutz.

Aus der JP-A-49 048 727 ist es bekannt, daß Oberflächenfehler von Klarlackbeschichtungen auf Basis von Acrylatcopolymerisatlösungen dadurch vermieden werden können, daß die Acrylatcopolymerisatlösung vor dem Vermischen mit dem Vernetzer und Applikation des Klarlackes mit Molekularsieb versetzt wird, die
25 Mischung einige Zeit gerührt wird und das Molekularsieb anschließend durch Filtrieren abgetrennt wird. Diese Trocknung von Lacken mittels Molekularsieb wird auch in der JP-A-59 102 932 für die Trocknung von elektrisch leitfähigen transparenten Beschichtungsmitteln beschrieben. Diese dort beschriebenen Beschichtungsmittel werden jedoch bevorzugt mittels Spritzapplikation aufgebracht und weisen daher eine für diese Applikation unbedingt erforderliche niedrige Viskosität auf. Außerdem enthalten sie als Lösungsmittel kein
30 N-Methylpyrrolidon, welches gerade für die Probleme bei den Polyamidimidrahtlacken verantwortlich ist.

Aus der JP-A-59 179 623 ist ein Verfahren zur Herstellung von N-Methylpyrrolidon enthaltenden Polyamidimidharzen in Gegenwart eines Trockenmittels bekannt.

Bekanntermaßen werden außerdem Molekularsiebe Lacken direkt als Trockenmittel zugesetzt. So werden beispielsweise - wie in der DE-A-1 143 634 beschrieben - Alkali-Aluminiumsilikate mit Zeolithstruktur
35 direkt in Polyurethanmassen als Trockenmittel eingearbeitet, um so eine vorzeitige Gelierung der Massen durch Reaktion der freien NCO-Gruppen mit Feuchtigkeit, die aus den eingesetzten Pigmenten stammt, zu vermeiden.

Da diese Silikate aber vor der Applikation der Beschichtungsmassen nicht entfernt werden, ist diese Trocknungsmethode auf wenige Anwendungszwecke beschränkt, bei denen diese Stoffe in der Beschich-
40 tung nicht stören. Eine Anwendung dieses Verfahrens für Drahtlacke beispielsweise ist nicht möglich.

Weiterhin ist es bekannt, daß Feuchtigkeit auch bei Elektroisierflüssigkeiten zu Veränderungen der dielektrischen Eigenschaften führt und daher bei der Füllung von z.B. Verteilertransformatoren mit Elektroisierflüssigkeit die Feuchtigkeit ebenfalls ausgeschlossen werden muß. Daher werden diese Elektroisierflüssigkeiten direkt nach der Herstellung und vor dem Einfüllen in den Transformator getrocknet. Dies
45 geschieht beispielsweise dadurch, daß die Elektroisierflüssigkeit mehrmals mittels einer Pumpvorrichtung durch eine mit Molekularsieb gefüllte Säule geschleust wird. Da Elektroisierflüssigkeiten üblicherweise niedrigviskos sind (dynamische Viskosität < 100 mPas bei 23 °C), erfolgt diese Trocknung problemlos.

Schließlich sind verschiedene Möglichkeiten bekannt, um hygroskopische Lösungsmittel zu trocknen. So ist die Trocknung von N-Methylpyrrolidon mittels eines industriell praktikablen Verfahrens beispielsweise in der
50 DE-A-27 09 679 beschrieben. Bei diesem Verfahren wird das Wasser durch Strippen mit Inertgas bei einer Temperatur oberhalb von 100 °C entfernt. Die Anwendung dieses Verfahrens auf N-Methylpyrrolidon enthaltende Lacke ist jedoch nicht möglich, da sich der Festkörper und damit die Viskosität der Lacke durch die bei diesem Verfahren auftretenden Verluste an N-Methylpyrrolidon ändern würde.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das es
55 ermöglicht, hygroskopische, N-Methylpyrrolidon enthaltende Polyamidimidrahtlacke selbst bei hoher absoluter Luftfeuchtigkeit in Anlagen mit großer freier Lackoberfläche zu verarbeiten, ohne daß Verschlechterungen der technischen Eigenschaften des Lackes auftreten. Insbesondere soll die in diesem Fall häufig auftretende Gelierung der Lacke vermieden werden. Weiterhin soll dieses Verfahren kostengünstig und

ohne hohen Wartungsaufwand durchführbar sein. Vor allem sollte dieses Verfahren in den üblichen bestehenden Lackieranlagen durchführbar sein, ohne daß große Umbauarbeiten der bestehenden Lackieranlagen erforderlich sind. Außerdem sollte trotz Integration des Trocknungsverfahrens weiterhin der kontinuierliche, automatisierte Betrieb der Lackieranlage gewährleistet und der durch die Integration des Trocknungsverfahrens erforderliche zusätzliche Wartungsaufwand der Anlage möglichst niedrig sein.

Überraschenderweise wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Trocknung von N-Methylpyrrolidon enthaltenden Polyamidimiddrahtlacken, die bei 23 °C Viskositäten von mindestens 100 mPas aufweisen und die in Lackieranlagen im Kreislauf zwischen Lackgeber und Vorratstank geführt werden, bei dem der Lack durch einen oder mehrere Behälter gepumpt wird, der bzw. die ein Trockenmittel enthalten.

Aufgrund der recht hohen Viskosität der N-Methylpyrrolidon enthaltenden Polyamidimid-Drahtlacke ist es überraschend und war nicht vorhersehbar, daß der Wassergehalt von Lacken, die in Lackieranlagen im Kreislauf zwischen Lackgeber und Vorratstank geführt werden, durch das erfindungsgemäße Verfahren reduzierbar ist, so daß auch diese hygroskopischen Polyamidimiddrahtlacke mit empfindlichen Inhaltsstoffen selbst bei hoher absoluter Luftfeuchtigkeit in Anlagen mit großer freier Lackoberfläche verarbeitbar sind, ohne daß Verschlechterungen der technischen Eigenschaften des Lackes auftreten.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist darüberhinaus den Vorteil auf, daß es kostengünstig durchführbar ist, zur Durchführung des Verfahrens keine großen Umbauarbeiten der bestehenden Lackieranlagen erforderlich sind, der kontinuierliche, automatisierte Betrieb der Lackieranlage weiterhin gewährleistet ist und daß der durch die Integration der Lacktrocknung erforderliche zusätzliche Wartungsaufwand der Anlage niedrig ist.

Außerdem ist es auch insofern überraschend, daß der Wassergehalt der Lacke durch das erfindungsgemäße Verfahren reduzierbar ist, als N-Methylpyrrolidon selbst nicht durch Behandlung mit Molekularsieben, sondern mittels aufwendiger Verfahren, wie z.B. dem in der DE-A-2 709 679 beschriebenen Verfahren, getrocknet wird.

Für den Einsatz in dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignet sind alle bekannten Trocknungsmittel, die gegenüber dem zu trocknenden Lack inert sind, wie insbesondere verschiedene Molekularsiebe und Kieselgel.

Bei den als Trockenmittel eingesetzten Kieselgelen, die häufig auch als Silicagele oder Kieselsäuregele bezeichnet werden, handelt es sich um kolloidale Kieselsäure, deren Porenstruktur durch entsprechende Wahl der Herstellungsbedingungen steuerbar ist. In dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eingesetzt werden die sogenannten engporigen Kieselgele mit Porenöffnungen von 3 bis $5 \cdot 10^{-10}$ m, bevorzugt von 3 bis $4 \cdot 10^{-10}$ m.

Bei den erfindungsgemäß als Trockenmittel eingesetzten Molekularsieben handelt es sich um künstliche oder natürliche Alkali- und Erdalkali-Aluminiumsilikate mit Zeolithstruktur der allgemeinen Formel $\text{Me}_{2/z}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$. Me steht in dieser Formel für ein Alkali- oder Erdalkalimetall, z für die Wertigkeit des Metalls und x nimmt bevorzugt Werte zwischen 1,8 und 2 an. Eingesetzt werden also die sogenannten engporigen Zeolithe vom A-Typ mit Porenöffnungen von $3-5 \cdot 10^{-10}$ m. Durch die Wahl des eingesetzten Alkali- oder Erdalkalimetalls Me können bei gegebenem x-Wert die Porenöffnungen gezielt verändert werden. So besitzt der Zeolith vom A-Typ mit $x = 2$ in der K-Form (Me = Kalium) Poren von $3 \cdot 10^{-10}$ m, in der Na-Form Poren von $4 \cdot 10^{-10}$ m und in der Ca-Form solche von $5 \cdot 10^{-10}$ m. Bevorzugt für den Einsatz in dem erfindungsgemäßen Verfahren sind die Alkali-Alumosilikate, besonders bevorzugt die Natrium-Alumosilikate, jeweils - wie bereits festgestellt - mit einem x-Wert von bevorzugt 1,8 bis 2,0.

Außerdem ist bei der Auswahl des jeweils eingesetzten Molekularsiebes zu berücksichtigen, daß viele chemische und physikalische Eigenschaften, also nicht nur die Porenweite, vom Aluminiumgehalt der Zeolithe beeinflusst werden. Je nach chemischem Aufbau des zu trocknenden Lackes liefern daher u.U. unterschiedliche Molekularsiebe jeweils optimale Ergebnisse. Ausgehend von den oben angegebenen Werten kann aber das jeweils optimale Molekularsieb mittels weniger Versuche leicht ermittelt werden.

Das Trockenmittel wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen in Form von Perlgranulat eingesetzt. Die durchschnittliche Größe der Granalien liegt bevorzugt bei einem Teilchendurchmesser zwischen 1 und 5 mm. Um eine genügend hohe Durchflußgeschwindigkeit des Lackes durch die mit dem Trockenmittel gefüllten Behälter zu gewährleisten, sind dabei Trockenmittel mit einem um so größeren Teilchendurchmesser zu wählen, je höher die Viskosität des zu trocknenden Lackes ist.

Zur Trocknung der N-Methylpyrrolidon enthaltenden Drahtlacke auf Basis von Polyamidimiden, die üblicherweise bei 23 °C Viskositäten von mindestens 100 mPas, bevorzugt von 100 bis 10000 mPas aufweisen, werden bevorzugt synthetische Zeolithe vom A-Typ in der Natrium-Form mit einer Porenweite von $3-4 \cdot 10^{-10}$ m in Form von Granalien mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 2 - 3 mm eingesetzt.

Zweckmäßigerweise werden die Molekularsiebe bzw. Kieselgele vor ihrem Einsatz in dem erfindungsgemäßen Verfahren durch mehrstündiges Erhitzen auf Temperaturen von 350 bis 400 °C aktiviert. Das

Wasseraufnahmevermögen der Molekularsiebe beträgt dann üblicherweise bei 23 °C etwa 15 bis 20 % des eigenen Gewichtes. Analog erfolgt auch die Regenerierung der Trockenmittel, d.h. Abgabe des adsorbierten Wassers, einfach durch mehrstündiges Erhitzen auf etwa 350 - 400 °C. Dies bedingt eine sehr einfache und kostengünstige Wartung der zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in die Lackieranlage integrierten Vorrichtung.

Die anzuwendende Menge an Trockenmittel sowie die Zeitintervalle, innerhalb derer die Trockenmittel regeneriert werden müssen, richten sich nach der Menge der aus den Lacken zu entfernenden Feuchtigkeit und sind somit von einer Vielzahl von Faktoren, wie z.B. der Größe der offenen Lackoberfläche, der Höhe der absoluten Luftfeuchtigkeit der Umgebung, dem maximal tolerierbaren Wassergehalt des Lackes und der Wasseraufnahmeneigung des Lackes, abhängig. Im allgemeinen liegt die Menge an eingesetztem Trockenmittel zwischen 1 und 10 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile Lack. Die im Einzelfall günstigste Menge kann dann anhand weniger Versuche leicht ermittelt werden. Die Menge an eingesetztem Trockenmittel wird üblicherweise so gewählt, daß eine Regenerierung im Zeitintervall von 3 bis 4 Wochen erforderlich ist.

Die Auswahl der Behälter, die das Trockenmittel enthalten, ist nicht kritisch. So können handelsübliche Durchflußzellen, Säulen, Patronen oder dergleichen verwendet werden. Dabei können sowohl mehrere kleinere Behälter als auch ein oder wenige größere Behälter eingesetzt werden.

Aufgrund der hohen Viskosität der zu trocknenden Lacke ist es erforderlich, den Lack durch den bzw. die Behälter zu pumpen. Geeignete Pumpen sind beispielsweise die auch üblicherweise als Lackpumpen eingesetzten Zahnrad- und Kolbenpumpen. Die Durchflußgeschwindigkeit des zu trocknenden Lackes durch die bzw. den Trockenmittel enthaltenden Behälter wird mit Hilfe dieser Pumpen in Abhängigkeit von der Viskosität und Temperatur des Lackes, Durchmesser und Höhe der das Trockenmittel enthaltenden Behälter sowie von dem Teilchendurchmesser des Trockenmittels optimiert.

Bevorzugt werden die bzw. der das Trockenmittel enthaltenden Behälter direkt in den Lackkreislauf der Lackieranlage eingebaut. Besonders bevorzugt werden diese bzw. dieser Behälter in dem Lackrücklauf vom Auftragssystem zum Lackvorratsbehälter installiert. Selbstverständlich ist es aber auch möglich, die bzw. den Behälter in einem Nebenkreislauf zu installieren und den Lack je nach Bedarf durch diesen Nebenkreislauf zu pumpen.

Um Verunreinigungen des Lackes durch eventuellen Abrieb des Trocknungsmittels zu vermeiden, ist es sinnvoll, den Trocknungsbehältern ein oder mehrere Filter nachzuschalten. Geeignete Filter sind die üblicherweise in der Lackindustrie eingesetzten Filter, wie z.B. Beutelfilter.

Die Porenweite dieser Filter liegt üblicherweise zwischen 1 und 15 µm.

Die Lackieranlagen, in die diese in Rede stehende Inline-Trockenvorrichtung integriert wird, sind die üblicherweise eingesetzten Lackieranlagen. Sie sind beispielsweise in der Zeitschrift *beck isolier technik*, 23. Jahrgang, Mai 1975, Folge 50, Seite 57 ff. beschrieben.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist analog anwendbar auf alle hygroskopischen Lacke auf der Basis feuchtigkeitsempfindlicher Bindemittel und/oder Härter, die in Lackieranlagen verarbeitet werden. Um jedoch eine ausreichende Pump- bzw. Fließfähigkeit dieser Lacke zu gewährleisten, sollte die Viskosität dieser Lacke möglichst kleiner als 1000 mPas bei 23 °C sein.

Ein typisches Anwendungsgebiet des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Trocknung von Polyamidimid-Drahtlacken, die

N-Methylpyrrolidon enthalten. Die Drahtlacke weisen üblicherweise bei 23 °C Viskositäten zwischen 100 und 10000 mPas bei einem Festkörpergehalt von 20 bis 40 Gew.-% auf.

Die in Drahtlacken verwendeten Polyamidimide sind bekannt und beispielsweise in US-A-3,554,984, DE-A-24 41 020, DE-A-25 56 523, DE-A-12 66 427 und DE-A-19 56 512 beschrieben. Die Herstellung der Polyamidimide erfolgt in bekannter Weise aus Polycarbonsäuren oder deren Anhydriden, bei denen 2 Carboxylgruppen in vicinaler Stellung stehen und die mindestens noch eine weitere funktionelle Gruppe besitzen müssen und aus Polyaminen mit wenigstens einer primären, zur Imidringbildung fähigen Aminogruppe oder aus Verbindungen mit wenigstens 2 Isocyanatgruppen. Die Polyamidimide können auch durch Umsetzung von Polyamiden, Polyisocyanaten, die mindestens 2 NCO-Gruppen enthalten, und cyclischen Dicarbonsäureanhydriden, die mindestens eine weitere kondensations- oder additionsfähige Gruppe enthalten, gewonnen werden.

Weiterhin ist es auch möglich, die Polyamidimide aus Diisocyanaten oder Diaminen und Dicarbonsäuren herzustellen, wenn eine der Komponenten bereits die Imidgruppe enthält. So kann insbesondere zuerst ein Tricarbonsäureanhydrid mit einem diprimären Diamin zu der entsprechenden Diimidocarbonsäure umgesetzt werden, die dann mit einem Diisocyanat zu dem Polyamidimid reagiert.

Für die Herstellung der Polyamidimide werden bevorzugt Tricarbonsäuren bzw. ihre Anhydride eingesetzt, bei denen 2 Carboxylgruppen in vicinaler Stellung stehen. Bevorzugt sind die entsprechenden

aromatischen Tricarbonsäureanhydride, wie z.B. Trimellithsäureanhydrid, Naphthalintricarbonsäureanhydride, Bisphenyltricarbonylsäureanhydride sowie weitere Tricarbonsäuren mit 2 Benzolkernen im Molekül und 2 cinalen Carboxylgruppen, wie die in DE-OS 19 56 512 aufgeführten Beispiele. Ganz besonders bevorzugt wird Trimellithsäureanhydrid eingesetzt. Als Aminkomponente können die bei den Polyamidocarbonsäuren bereits beschriebenen diprimären Diamine eingesetzt werden. Weiterhin können auch aromatische Diamine eingesetzt werden, die einen Thiadiazolring enthalten, wie z.B. 2,5-Bis-(4-aminophenyl)-1,3,4-thiadiazol, 2,5-Bis-(3-aminophenyl)-1,3,4-thiadiazol, 2-(4-aminophenyl)-5-(3-aminophenyl)-1,3,4-thiadiazol sowie Gemische der verschiedenen Isomeren.

Geeignete Diisocyanate für die Herstellung der Polyamidimide sind aliphatische Diisocyanate, wie z.B. Tetramethylen-, Hexamethylen-, Heptamethylen- und Trimethylhexamethylen-diisocyanate; cycloaliphatische Diisocyanate, wie z.B. Isophorondiisocyanat, ω,ω' -Diisocyanat-1,4-dimethylcyclohexan, Cyclohexan-1,3-, Cyclohexan-1,4-, 1-Methylcyclohexan-2,4- und Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat; aromatische Diisocyanate, wie z.B. Phenyl-, Toluyl-, Naphthalin- und Xylylendiisocyanate sowie substituierte aromatische Systeme, wie z.B. Diphenylether-, Diphenylsulfid-, Diphenylsulfon- und Diphenylmethan-diisocyanate; gemischt aromatisch-aliphatische und aromatisch-hydroaromatische Diisocyanate, wie z.B. 4-Phenylisocyanatmethylisocyanat, Tetrahydronaphthyl-1,5-, Hexahydrobenzidin-4,4'-diisocyanat. Vorzugsweise werden 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie Hexamethylen-diisocyanat eingesetzt.

Als Polyamide eignen sich diejenigen Polyamide, die durch Polykondensation von Dicarbonsäuren oder deren Derivaten mit Diaminen oder von Aminocarbonsäuren und ihren Derivaten, wie z.B. Lactamen, erhalten worden sind.

Beispielhaft seien folgende Polyamide genannt: Dimethylenbernsteinsäureamid, Pentamethylenpimelinsäureamid, Undecanmethylen-tridecandicarbonsäureamid, Hexamethylenadipinsäureamid, Polycapronsäureamid. Besonders bevorzugt sind Hexamethylenadipinsäureamid und Polycapronsäureamid.

Als Vernetzungskatalysatoren bei der Aushärtung der Polyamidimide können in den Drahtlacken lösliche Schwermetallsalze, wie z.B. Zinkoktoat, Cadmiumoktoat, Tetraisopropyltitanat oder Tetrabutyltitanat in einer Menge von bis zu 3 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel, eingesetzt werden.

Die Erfindung wird nun anhand der nachfolgenden Zeichnung und eines Beispiels näher erläutert. Fig. 1 zeigt das Schema einer Lackieranlage, bei der der Lack im Kreislauf zwischen Lackgeber und Vorratsgefäß geführt wird. Der Lack wird dabei aus dem Vorratsgefäß (1) mit der Zahnradschleuse (2) in das Verteilergefäß (3) gepumpt. Durch aus dem Innenraum des Verteilergefäßes herausgeführte Leitungen (4) läuft der Lack den Auftragsvorrichtungen (5) zu. Ein Teil des Lackes kann gegebenenfalls auch vom Verteilergefäß über eine Leitung (6) direkt in das Vorratsgefäß zurückgeführt werden. Bei der vorliegenden Anlage werden aus dem Verteilergefäß je 4 untereinanderliegende Auftragsvorrichtungen versorgt. Der aus den untersten Auftragsvorrichtungen austretende Lack wird gesammelt und mittels einer Zahnradschleuse (7) durch einen mit Trockenmittel gefüllten Behälter (8) gepumpt und von dort dem Vorratsgefäß (1) zugeführt.

Die Erfindung wird nun im folgenden Beispiel näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

Herstellung eines Polyamidimid-Drahtlackes

Ein Polyamidimid wird nach der in der DE-AS 12 66 427 beschriebenen Methode hergestellt aus:

38,5 Teilen Trimellithsäureanhydrid,
60,0 Teilen Diphenylmethandiisocyanat.

Der Drahtlack ist eine 30 %ige Lösung dieses Polyamidimids in einer Mischung aus 65 Teilen N-Methylpyrrolidon und 35 Teilen Xylol. Dieser Drahtlack weist bei 23 °C eine Viskosität von 230 mPas auf.

Überprüfung der Wasseraufnahme dieses Drahtlackes

1500 g Lack werden in einem offenen Gefäß (Durchmesser 150 mm) auf einem Magnetrührer unter Rühren auf 35 °C erwärmt. Mit einer Kolbenpumpe werden 330 ml Lack pro Stunde durch eine Glassäule (Höhe 350 mm, Durchmesser 30 mm, gefüllt mit 300 ml Glasperlen mit einem Durchmesser von 2-3 mm) gepumpt. Der Lack läuft über die Säule zurück in das Gefäß. Die Raumtemperatur beträgt 23 - 24 °C und die relative Luftfeuchtigkeit 40 %.

Die Bestimmung des Wassergehaltes und der Viskosität dieses Lackes im Vorratsgefäß in Abhängigkeit von der Zeit ergibt die in Tabelle 1 angegebenen Werte. Der Wassergehalt wurde dabei über Messung des Brechungsindex mit Hilfe einer Eichkurve bestimmt.

Tabelle 1

Zeit in Stunden	Wassergehalt in %	Viskosität bei 23 ° C in mPas
0	1,74	300
1	2,12	420
2	2,62	445
3	3,12	510
4	3,62	560
5	4,02	620
6	4,52	710

Beispiel 1

Der Polyamidimid-Drahtlack wird durch Zusatz von Wasser auf einen Wassergehalt von etwa 6 % eingestellt. (vgl. Tabelle 2).

Analog zur Verfahrensweise bei der Überprüfung der Wasseraufnahme des Drahtlackes werden nun 1500 g des wasserhaltigen Lackes unter Rühren auf 35 ° C erwärmt. Mit einer Kolbenpumpe wird der Lack durch eine Glassäule (Höhe 350 mm Durchmesser 30 mm) gepumpt (Durchflußrate 330 ml Lack/h). Die Glassäule ist mit 300 ml eines handelsüblichen Zeoliths (Schüttgewicht ca. 480 g/l, nominaler Porendurchmesser ca. $4 \cdot 10^{-10}$ m, Ölzahl ca. 48, Wasseraufnahmevermögen ca. 24 %, mittlere Teilchengröße 2 - 3 mm; Handelsprodukt "Bayer Zeolith T - 343" der Firma Bayer) gefüllt. Der Lack läuft über die Säule zurück in das Gefäß. Die Raumtemperatur beträgt 23 - 24 ° C und die relative Luftfeuchtigkeit 40 %.

Die Bestimmung des Wassergehaltes und der Viskosität des Lackes im Vorratsgefäß in Abhängigkeit von der Zeit ergibt die in Tabelle 2 angegebenen Werte. Der Wassergehalt wurde dabei über eine Messung des Brechungsindex mit Hilfe einer Eichkurve bestimmt.

Tabelle 2

Zeit in Stunden	Wassergehalt in %	Viskosität bei 23 ° C in mPas
0	6,22	1018
1	4,92	730
2	3,22	520
3	2,15	420
4	1,30	295
5	1,05	280
6	1,06	280

Das Beispiel 1 zeigt, daß das Pumpen des Polyamidimidlackes durch die mit dem Molekularsieb gefüllte Glassäule eine effektive Methode zur Reduzierung des Wassergehaltes darstellt. Durch Installation eines oder mehrerer mit Trockenmittel gefüllte Behälter in übliche Lackieranlagen wird daher der Wassergehalt des im Kreislauf zwischen Lackgeber und Vorrats-tank geführten Lackes stets effektiv niedrig gehalten und so die durch die Wasseraufnahme bedingten und üblicherweise beobachteten Probleme, wie z.B. der Viskositätsanstieg des Lackes und das Auftreten von Oberflächenfehlern in den eingebrannten Lackfilmen beseitigt.

Patentansprüche

- Verfahren zur Trocknung von N-Methylpyrrolidon enthaltenden Polyamidimiddrahtlacken, die bei 23 ° C Viskositäten von mindestens 100 mPas aufweisen und die in Lackieranlagen im Kreislauf zwischen Lackgeber und Vorrats-tank geführt werden, bei dem der Lack durch einen oder mehrere Behälter (8) gepumpt wird, der bzw. die ein Trockenmittel enthalten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß natürliche oder künstliche Zeolithe mit einem mittleren Porendurchmesser von 3 bis $5 \cdot 10^{-10}$ m und einem mittleren Teilchendurchmesser von 1 bis 5 mm als Trockenmittel eingesetzt werden.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Alkali-Alumosilikate als Trockenmittel eingesetzt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Trockenmittel in einer Menge von 1 bis 10 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile zu trocknenden Lack, eingesetzt wird.
10
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß den bzw. dem das Trocknungsmittel enthaltenden Behältern (8) ein oder mehrere Filter nachgeschaltet sind.
- 15 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die bzw. der das Trockenmittel enthaltenden Behälter (8) direkt in den Lackkreislauf der Lackieranlage eingebaut sind.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der bzw. die das Trockenmittel enthaltenden Behälter (8) im Lackrücklauf vom Auftragssystem (5) zum Lackvorratsbehälter (1) installiert sind.
20

Claims

1. Process for drying a polyamide-imide wire enamel which contains N-methylpyrrolidone, has a viscosity of at least 100 mPas at 23 °C and is passed in circulation between the enamel applicator and the reservoir tank in enamelling plants, in which the enamel is pumped through one or more tanks (8) containing a drying agent.
25
2. Process according to Claim 1, characterized in that naturally occurring or synthetic zeolites having an average pore diameter of 3 to $5 \cdot 10^{-10}$ m and an average particle diameter of 1 to 5 mm are employed as the drying agent.
30
3. Process according to either of Claims 1 or 2, characterized in that an alkali metal aluminosilicate is employed as the drying agent.
- 35 4. Process according to any one of Claims 1 to 3, characterized in that the drying agent is employed in an amount of 1 to 10 parts by weight per 100 parts by weight of enamel to be dried.
5. Process according to any one of Claims 1 to 4, characterized in that one or more filters are included downstream of the tank or tanks (8) containing the drying agent.
40
6. Process according to any one of Claims 1 to 5, characterized in that the tank or tanks (8) containing the drying agent is or are incorporated directly into the enamel circulation of the enamelling plant.
7. Process according to Claim 6, characterized in that the tank or tanks (8) containing the drying agent is or are installed in the enamel reflux from the application system (5) to the enamel reservoir tank (1).
45

Revendications

1. Procédé de séchage de laques de polyamideimide pour fils de fer contenant de la N-méthylpyrrolidone, qui présentent à 23 °C des viscosités d'au moins 100 mPas et sont conduites dans des installations de laquage en circuit fermé entre le distributeur de laque et le réservoir de réserve, lors duquel on pompe la laque à travers un ou plusieurs récipients (8), qui contient, respectivement, qui contiennent un agent de séchage.
50
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise en tant qu'agent de séchage des zéolithes naturelles ou synthétiques ayant un diamètre de pores moyen de 3 à $5 \cdot 10^{-10}$ m et un diamètre de particules moyen de 1 à 5 mm.
55

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on utilise en tant qu'agent de séchage des aluminosilicates de métaux alcalins.
- 5 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on utilise l'agent de séchage dans une quantité de 1 à 10 parts en poids, par rapport à 100 parts en poids de la laque à sécher.
- 10 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, à la suite du récipient, respectivement des récipients (8) contenant l'agent de séchage, on place un ou plusieurs filtres.
- 15 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on intègre directement le récipient, respectivement les récipients (8) contenant l'agent de séchage dans le circuit fermé de laque de l'installation de laquage.
- 20 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on installe le récipient, respectivement les récipients (8) contenant l'agent de séchage dans le circuit de retour de la laque allant du système d'application (5) au récipient de réserve de laque (1).

20

25

30

35

40

45

50

55

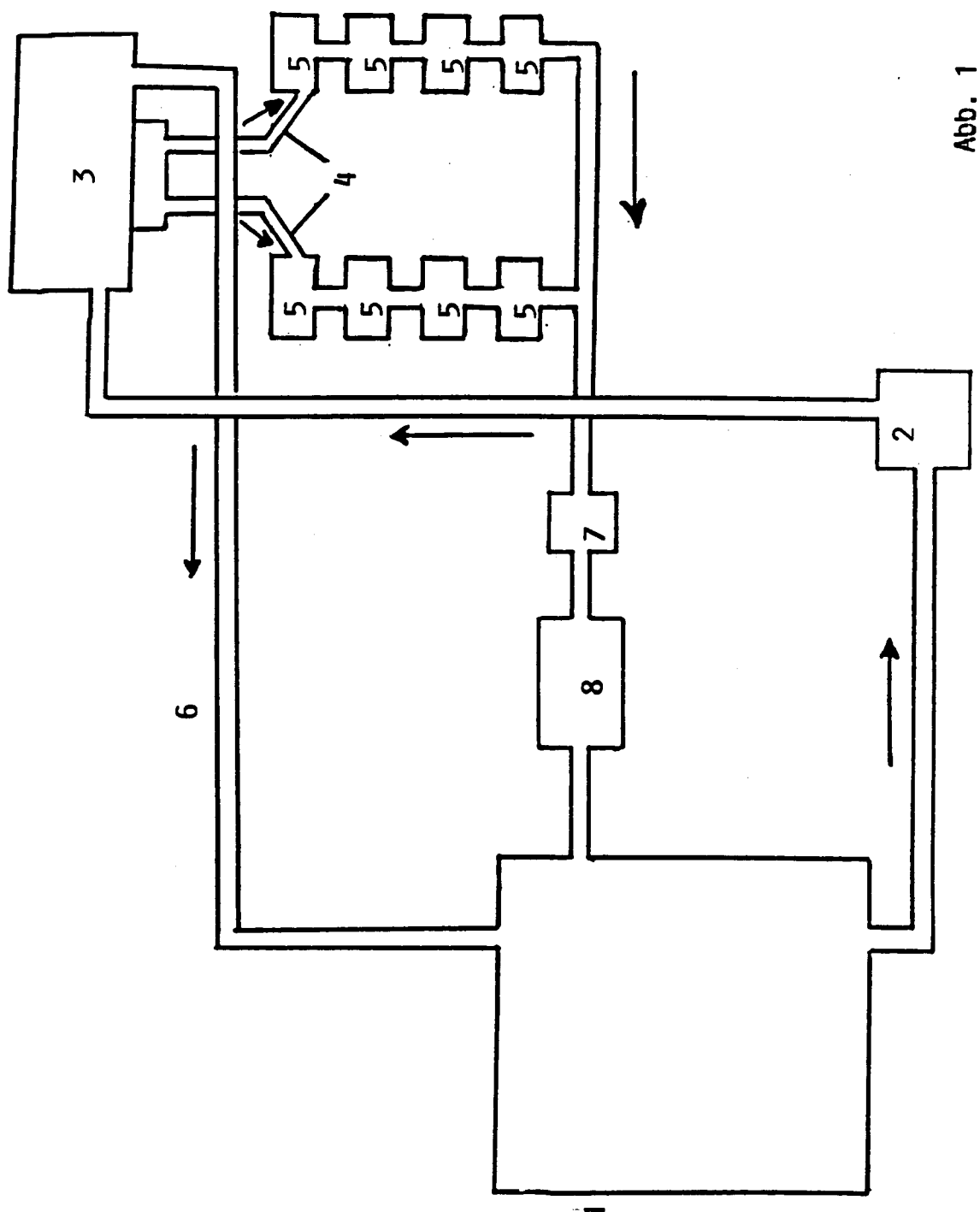


Abb. 1