



(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 938/90

(51) Int.Cl.⁶ : **C09D 167/08**

(22) Anmeldetag: 23. 4.1990

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 6.1998

(45) Ausgabetag: 25. 2.1999

(56) Entgegenhaltungen:

US 4456729A DE 3321180A

(73) Patentinhaber:

HERBERTS AUSTRIA GMBH
A-2353 GUNTRAMSDORF, NIEDERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:

PECH GERHARD DIPL.ING.
WIEN (AT).

(54) **ÜBERZUGSMITTEL ZUR HERSTELLUNG VON ÜBERZÜGEN MIT HOHER TEMPERATURBESTÄNDIGKEIT UND HOHER TEMPERATURWECHSELBESTÄNDIGKEIT**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Überzugsmittel zur Herstellung von Überzügen mit hoher Temperaturbeständigkeit und hoher Temperaturwechselbeständigkeit, bestehend aus einem Gemisch einer wässrigen Lösung mindestens eines Polyesters und mindestens eines Amin-Formaldehyd-Harzes mit einem Leichtmetallpigment, in welchem Gemisch gegebenenfalls geringe Anteile organischer Lösungsmittel, Netzmittel, organischer Filmbildner und Füllstoffe enthalten sind.

Der Polyesteranteil besteht aus ölfreiem, nach Neutralisation wasserlöslichem, fremdvernetzendem Isophthalsäure/Trimellithsäure-Isodekanol/Neopentylglykol-Alkydharz, das Amin-Formaldehyd-Harz aus wasserlöslichem, wenig reaktivem, nicht plastifiziertem Hexamethoxymelaminharz, wasserverdünnbarem Benzoguanaminharz oder Harnstoffharz und das Leichtmetallpigment ist ein oberflächenbehandeltes, aufschwimmendes Leichtmetallpigment.

Die Erfindung betrifft ein Überzugsmittel zur Herstellung von Überzügen mit hoher Temperaturbeständigkeit und hoher Temperaturwechselbeständigkeit. Das erfindungsgemäße Überzugsmittel ergibt auf metallischen Substraten Überzüge mit einer Langzeittemperaturbeständigkeit von über 500 °C sowie einer Temperaturwechselbeständigkeit von über 500 °C/sec, schützt das Substrat vor Korrosion und ist durch die Wahl der Rohstoffe umweltfreundlich.

Es sind bereits Überzugsmaterialien bekannt, welche Überzüge mit entsprechender Langzeittemperaturbeständigkeit und Temperaturwechselbeständigkeit ergeben, jedoch nicht in Wasser sondern in organischen Lösungsmitteln gelöst sind. Darüberhinaus sind bei den meisten bekannten Überzugssystemen Silikonbindemittel im Einsatz, welche den Nachteil eines hohen Preises und meist höherer Einbrenntemperaturen aufweisen. In vielen derartigen Systemen sind Schwermetalle enthalten und außerdem werden bei der ersten Hochtemperaturbelastung übelriechende Crack-Produkte freigesetzt. Der Nachteil dieser bekannten Systeme ist also ferner auch die schlechte Umweltverträglichkeit.

Beispielsweise beschreibt die DE-OS 3 321 180 ein Verfahren zur Herstellung eines wässrigen Metalleffekt-Basislackes, der entsprechend dem allgemein bekannten Stand der Technik auf der Grundlage von wasserverdünnbaren Polyester-Aminoplast-Harzkominationen mit Leichtmetallpigmenten für ein Zweischichtsystem formuliert ist. Die Harze weisen keine Temperaturbeständigkeit und keine korrosionsschützende Wirkung auf; sie sind nicht kratzfest, chemikalienbeständig oder wetterbeständig und dienen ausschließlich einem dekorativen Zweck.

Weiterhin ist in der US-PS 4 456 729 ein Bindemittel für ein wässriges Einbrennsystem auf Polyester-Aminoplast-Basis, für das nur marginal der Zusatz von Aluminiumbronze erwähnt ist, beschrieben.

Bisher war es also nicht bekannt, mit Bindemittelsystemen dieser Art hitzebeständige und temperaturwechselbeständige Überzugssysteme herzustellen. Die spezielle Kombination der erfindungsgemäß konkret angegebenen Harze liefert jedoch durch die gleichzeitige Verwendung der oberflächenbehandelten, aufschwimmenden Leichtmetallpigmente den überraschenden Effekt dieser besonderen Temperaturresistenz. Es war bisher unbekannt, daß diese Leichtmetallpigmente durch Aufschwimmen auf dem Bindemittel beim Aushärten eine geschlossene, sauerstoffundurchlässige Schicht bilden, die imstande ist das darunter liegende Bindemittel zu schützen.

Die Aufgabe bestand demnach darin, ein Überzugsmittel vorzusehen, das die oben erwähnten Nachteile nicht aufweist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß anstelle der für diesen Zweck üblicherweise verwendeten Bindemittelsysteme auf Lösungsmittelbasis ein wasserverdünnbares Polyester-Amin-Formaldehyd-Harzsystem in Verbindung mit den Zutritt von Luftsauerstoff verhindernden Leichtmetallpigmenten verwendet wird. Unter den Bindemittelsystemen werden solche ausgewählt, welche unter Inertgas bei 800 °C bis zu einer Stunde stabil sind. Durch Einsatz von einerseits für hitzebeständige Beschichtungen und andererseits für wässrige Lacksysteme geeigneten handelsüblichen oberflächenbehandelten, aufschwimmenden Leichtmetallpigmenten läßt sich auf Grund ihrer Oberflächeneigenschaften eine, in den ausgewählten Bindemittelsystemen den Luftzutritt zum organischen Teil der Beschichtung blockierende, geschlossene Oberflächenschicht und damit eine hohe Temperaturbeständigkeit der Beschichtung erreichen.

Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb ein Überzugsmittel zur Herstellung von Überzügen mit hoher Temperaturbeständigkeit und hoher Temperaturwechselbeständigkeit, bestehend aus einem Gemisch einer wässrigen Lösung mindestens eines Polyesters und mindestens eines Amin-Formaldehyd-Harzes mit einem Leichtmetallpigment, in welchem Gemisch gegebenenfalls geringe Anteile organischer Lösungsmittel, Netzmittel, organischer Filmbildner und Füllstoffe enthalten sind, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß der Polyesteranteil aus ölfreiem, nach Neutralisation wasserlöslichem, fremdvernetzendem Isophthalsäure/Trimellithsäure-Isodekanol/Neopentylglykol-Alkydharz mit einer Hydroxylzahl von etwa 50 und das Amin-Formaldehydharz aus wasserlöslichem, wenig reaktivem, nicht-plastifiziertem Hexamethoxymelaminharz, wasserverdünnbarem Benzoguanaminharz oder Harnstoffharz besteht und das Leichtmetallpigment ein oberflächenbehandeltes, aufschwimmendes Leichtmetallpigment mit einem Aufschwimmvermögen nach DIN 55923 von 75 - 85 %, einer Deckfähigkeit auf Wasser nach DIN 55923 von 2,20 bis 2,55 m²/g, einer Teilchengröße von durchschnittlich 6 - 8 µm und einem Siebrückstand von bis zu 0,5 % auf einem 45 µm Sieb, in einem Mengenanteil von 15 - 32 Gew.-%, bezogen auf das Überzugsmittel, ist.

Nach einer besonderen Ausführungsform ist das enthaltene Alkydharz vorzugsweise mit Ammoniak oder einem aliphatischen oder cykloaliphatischen Amin, vorzugsweise einem tertiären Amin, insbesondere mit einem tertiären aliphatischen Amin, dessen Alkylreste eine oder mehrere Hydroxylgruppen tragen, neutralisiert.

Das erfindungsgemäße Überzugsmittel ist weiters dadurch gekennzeichnet, daß sein Festkörpergehalt 30 - 45 Gew.-% beträgt und der Rest Wasser mit einem Gehalt an organischen Lösungsmitteln von

höchstens 20 Gew.-% ist. Der Festkörpergehalt ist vorzugsweise zu 30 - 50 %, insbesondere 40 - 45 %, aus einem anorganischen und zu 50 - 70 %, insbesondere 55 - 60 %, aus einem organischen Anteil zusammengesetzt, wobei der organische Festkörperanteil vorzugsweise zu 65 - 85 %, insbesondere 80 - 85 %, aus dem Alkydharz und zu 10 - 20 %, insbesondere 15 - 20 %, aus dem Amin-Formaldehyd-Harz besteht.

Nach einer weiteren besonderen Ausführungsform besteht der organische Festkörperanteil bis zu 20 % aus organischen Filmbildnern aus der Gruppe der Epoxydharze, Epoxydester und Acrylharze. Das aufschwimmende Leichtmetallpigment ist vorzugsweise mit einem epoxyfunktionellen Silikonhaftvermittler vorbehandelt und ein Aluminiumpigment.

Als aufschwimmende Pigmente werden blättchenförmige Pigmente bezeichnet, welche beim Auftragen von Lackschichten an deren Oberfläche aufschwimmen und dabei eine geschlossene Schicht von metallischem Aussehen bilden.

Charakterisiert wird diese Eigenschaft nach DIN 55923 durch das Aufschwimmvermögen, welches die an einem in eine genormte Lackaufbereitung getauchten und danach senkrecht fixierten Prüfblech bestimmte Länge des zusammenhängenden Pigmentfilmes bis zur Abreißstelle im Verhältnis zur Eintauchtiefe in Prozent ausdrückt und durch die Deckfähigkeit als Maßzahl für die Fläche einer geschlossenen, faltenfreien Pigmentschicht, welche sich aus einer bestimmten Pigmentmenge auf einer Wasseroberfläche ausbildet, ausgedrückt in m^2/g .

Aus Versuchen, die zum Teil geringere Stabilität der Pigmente in den ausgewählten wässrigen Bindemittelsystemen zu erhöhen, ergab sich überraschend, daß zusätzliches Vorbehandeln der Pigmente mit epoxyfunktionellen Silikonhaftvermittlern deren Oberflächeneigenschaften soweit verbessert, daß neben der Stabilität des Naßlackes ein auf Grund der verstärkten Pigment-Bindemittel-Verbindung hervorragender Korrosionsschutz, auch ohne den Zusatz weiterer aktiver Pigmente, sowie eine, den herkömmlichen Systemen überlegene, mechanische Beanspruchung des Überzuges erreicht werden kann.

Die Lösungsmittlemission ist mit 25 g/m^2 bei $30 \text{ }\mu\text{m}$ Trockenschichtdicke etwa um den Faktor 8 geringer als bei herkömmlichen Systemen. Die Trocknungsbedingungen liegen mit 15 min bei $130 - 160^\circ\text{C}$ Objekttemperatur für derartige Systeme sehr günstig. Durch die fest geschlossene Oberflächenstruktur konnte gegenüber herkömmlichen Systemen auch eine deutlich geringere Abspaltung von übelriechenden, umweltschädlichen Crack-Produkten bei der ersten Hochtemperaturbelastung erzielt werden.

Beispiel:

In eine 75 %ige Anlösung von 170 g fremdvernetzendem, ölfreiem Trimellithsäure/Isophthalsäure-Isodekanol/Neopentylglykol-Polyester mit einer Hydroxylzahl von etwa 50 in sec.-Butanol wurden nach Zumischen von 11 g Dimethyläthanolamin 28 g Lösungsmittelfreies, nicht plastifiziertes Hexamethoxymelaminharz eingeührt.

308 g handelsübliche Alupaste "Blitz 1250 MPT" (im Handel von der Fa. Benda-Lutz) in Form einer 75 %igen Anteigung in Methoxypropanol, wurde mit 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan innig vermischt und in 479 ml deionisiertes Wasser unter Vermeidung hoher Scherkräfte eingeührt.

Die Pigmentaufschlämmung wurde langsam in das Harzgemisch eingeührt und der Lack anschließend durch ein Sieb mit einem Maschenabstand von $0,2 \text{ mm}$ filtriert.

Der Lack wurde mit einer Fließbecherpistole auf ein entfettetes, unbehandeltes Stahlblech aufgebracht und ergab nach 15 min Ablüften bei Raumtemperatur und 20 min Trocknen bei 130°C einen glatten, gut haftenden Überzug von $30 \text{ }\mu\text{m}$ Schichtdicke.

Der Überzug zeigte nach 120 h Salzsprühtest nach DIN 50 021-SS im Abreißrest mit einem Klebeband keine Schnittunterwanderung an einem vorher angebrachten Kreuzschnitt und nach 150 h Schwitzwassertest nach DIN 50 017-KK gute Naßhaftung im Abreißtest mit einem Klebeband und einen Blasengrad $\text{m } \varnothing \text{ g } \varnothing$ nach DIN 53 209.

Die Temperaturbeständigkeit wurde an wie vorher beschrieben beschichteten und getrockneten Prüfblechen durch 180 min Erhitzen auf 600°C und die Temperaturwechselbeständigkeit an solchen Prüfblechen mit fünf Zyklen von 10 min dauerndem Erhitzen auf 600°C und anschließendem Eintauchen in Wasser von 20°C geprüft. Beide Prüfungen ergaben keine sichtbare Veränderung der Überzüge und gute Haftung (Gitterschnitt GT $\varnothing$ nach DIN 53 151, Abreißtest mit einem Klebeband).

Patentansprüche

1. Überzugsmittel zur Herstellung von Überzügen mit hoher Temperaturbeständigkeit und hoher Temperaturwechselbeständigkeit, bestehend aus einem Gemisch einer wässrigen Lösung mindestens eines

Polyesters und mindestens eines Amin-Formaldehyd-Harzes mit einem Leichtmetallpigment, in welchem Gemisch gegebenenfalls geringe Anteile organischer Lösungsmittel, Netzmittel, organischer Filmbildner und Füllstoffe enthalten sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Polyesteranteil aus ölfreiem, nach Neutralisation wasserlöslichem, fremdvernetzendem Isophthalsäure/Trimellithsäure-Iso-
 5 dekanol/Neopentylglykol-Alkydharz mit einer Hydroxylzahl von etwa 50 und das Amin-Formaldehyd-Harz aus wasserlöslichem, wenig reaktivem, nicht-plastifiziertem Hexamethoxymelaminharz, wasserverdünnbarem Benzoguanaminharz oder Harnstoffharz besteht und das Leichtmetallpigment ein oberflächenbehandeltes, aufschwimmendes Leichtmetallpigment mit einem Aufschwimmvermögen nach DIN 55923 von 75 - 85 %, einer Deckfähigkeit auf Wasser nach DIN 55923 von 2,20 bis 2,55 m²/g, einer
 10 Teilchengröße von durchschnittlich 6 - 8 µm und einem Siebrückstand von bis zu 0,5 % auf einem 45 µm Sieb, in einem Mengenanteil von 15 - 32 Gew.-%, bezogen auf das Überzugsmittel, ist.

2. Überzugsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das enthaltene Alkydharz mit Ammoniak oder einem aliphatischen oder cykloaliphatischen Amin, vorzugsweise einem tertiären Amin,
 15 neutralisiert ist.
3. Überzugsmittel nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das enthaltene Alkydharz mit einem tertiären aliphatischen Amin, dessen Alkylreste eine oder mehrere Hydroxylgruppen tragen, neutralisiert ist.
- 20 4. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sein Festkörpergehalt 30 - 45 Gew.-% beträgt und der Rest Wasser mit einem Gehalt an organischen Lösungsmitteln von höchstens 20 Gew.-% ist.
- 25 5. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Festkörpergehalt zu 30 - 50 % aus einem organischen und zu 50 - 70 % aus einem anorganischen Anteil zusammengesetzt ist.
- 30 6. Überzugsmittel nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der organische Festkörperanteil 40 - 45 % und der anorganische Anteil 55 - 60 % beträgt.
7. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der organische Festkörperanteil zu 65 - 85 % aus dem Alkydharz und zu 10 - 20 % aus dem Amin-Formaldehyd-Harz besteht.
- 35 8. Überzugsmittel nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der organische Festkörperanteil zu 80 - 85 % aus dem Alkydharz und zu 15 - 20 % aus dem Amin-Formaldehyd-Harz besteht.
- 40 9. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß der organische Festkörperanteil bis zu 20 % aus organischen Filmbildnern aus der Gruppe der Epoxydharze, Epoxydester und Acrylharze besteht.
- 45 10. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß das aufschwimmende Leichtmetallpigment mit einem epoxyfunktionellen Silikonhaftvermittler oberflächenbehandelt ist.
- 50 11. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß das aufschwimmende Leichtmetallpigment ein Aluminiumpigment ist.

50

55