

JOT-Fachbuch

Judith Pietschmann

Industrielle Pulverbeschichtung

Grundlagen · Verfahren · Praxiseinsatz

4. Auflage

 Springer Vieweg



Industrielle Pulverbeschichtung

Judith Pietschmann

Industrielle Pulverbeschichtung

Grundlagen, Verfahren, Praxiseinsatz

4., überarbeitete und erweiterte Auflage

Mit 278 Abbildungen und 76 Tabellen

JOT-Fachbuch

Judith Pietschmann
Solothurn
Schweiz

ISBN 978-3-8348-2584-1

ISBN 978-3-8348-2585-8 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-8348-2585-8

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Springer Vieweg

© Springer Fachmedien Wiesbaden 2002, 2003, 2010, 2013

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Lektorat: Thomas Zipsner, Ellen Klabunde

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier

Springer Vieweg ist eine Marke von Springer DE. Springer DE ist Teil der Fachverlagsgruppe Springer Science+Business Media
www.springer-vieweg.de

Vorwort

Anstoß für die Entwicklung und Anwendung von Pulverlacken waren wie so oft ökologische und ökonomische Erfordernisse der Gesellschaft. In den USA waren es die Rules 66, die zum ersten Mal eine Berücksichtigung von Umweltaspekten bei der Lackierung forderten. Später sind ähnliche Regelungen in vielen Industrieländern eingeführt worden.

Erste Entwicklungen von Pulverlacken wurden in den 1950er Jahren vorgenommen. Nach anfänglicher Zurückhaltung in der industriellen Anwendung folgte kurze Zeit später ein wahrer Siegeszug. Heute, mehr als 60 Jahre danach, ist die Pulverlackierung in vielen Branchen etabliert. Bei der Erschließung neuer Märkte und vor allem der Durchsetzung im Markt, tut sich der Pulverlack oft schwer. Gründe dafür sind u.a. die Einbrennbedingungen und Vernetzungszeiten.

Die wichtigsten Anwendungsbereiche der Pulverlackiertechnik sind die Automobil- und Zuliefererindustrie, das Bauwesen, der Maschinenbau, die Möbelindustrie und der riesige Markt der Hausgeräteindustrie. Antreibende Faktoren sind sowohl Umweltschutzbestimmungen wie die EU-VOC-Richtlinie, als auch die Forderung der Industrie nach Kostensenkungen und Abfallreduzierung, sowie die Verbesserung der computergestützten Prozessautomatisierung. Weltweit gesehen sind heute 8-9 % aller industriell angewandten Lacksysteme Pulverlacke.

Neue Entwicklungen bei den Pulverlacken konzentrieren sich auf eine deutliche Reduzierung der Einbrenntemperaturen und schnelle Vernetzungszeiten, sowie die Entwicklung von speziellen Systemen für einzelne Anwendungsfälle.

Aus dem englischsprachigen Bereich sind schon früher Publikationen zum Thema Pulverlack bekannt. Mit diesem Buch wird jedoch erstmals in deutscher Sprache die Pulverlackiertechnik umfassend in ihren Grundlagen und Anwendungen behandelt. Darüber hinaus enthält es viele neue und praxisnahe Informationen.

Die Themen des Buches umfassen das Lackmaterial, dessen Herstellung und die verschiedenen Einsatzgebiete. Weitere Schwerpunkte sind die Applikationstechnik mit Praxistipps bei Anlagenstörungen, die Gehänge und Fördertechnik, das Einbrennen bzw. Härten der Lacke, die Reinigung und Vorbehandlung von Metallen und Kunststoffen, Anwendungsbeispiele aus der Praxis, die Mess- und Prüftechnik sowie ausführliche Informationen, Beschreibungen und Lösungsmöglichkeiten zu Fehlern im Pulverlackfilm. In der 4. Auf. wurden einzelne Kapitel redaktionell und inhaltlich überarbeitet und dem Stand

der Technik angepasst. Neu hinzugekommen sind in Kap. 6 die In Mould Pulverbeschichtung und Beispiele für Energieeinsparpotentiale in der Pulverlackierung.

Das Buch wendet sich an Entscheider oder Mitarbeiter in Beschichtungsbetrieben, Anlagenbauer, Vorbehandlungshersteller oder Studenten verschiedenster Fachrichtungen mit der Vertiefung im Bereich der Oberflächentechnik. Es sind aber auch all diejenigen angesprochen, die sich „nur“ über die Technik der Pulverbeschichtung informieren möchten und das Buch als Nachschlagewerk nutzen.

Nichts und niemand ist vollkommen und so werden sich trotz aller Sorgfalt auch bei diesem Werk noch Verbesserungen und aktuellere Informationen finden lassen. Anregungen und Anmerkungen, inhaltlicher und formaler Natur, aus der Leserschaft begrüßt die Autorin deshalb ausdrücklich.

Herzlich Danke sagen will ich allen Informanten, Helfern und Firmen, die in mannigfaltiger Weise zum Entstehen dieses Buches beigetragen haben. Ebenso möchte ich dem Lektorat Maschinenbau des Springer Vieweg Verlags für die jederzeit konstruktive Zusammenarbeit und die Unterstützung bei der Bearbeitung danken.

Solothurn, im Mai 2013

Judith Pietschmann

Inhaltsverzeichnis

1	Pulverlacke	1
1.1	Verschiedene Pulverlacktypen	1
1.1.1	Filmbildner/Bindemittel	1
1.1.2	Thermoplast-Bindemittel	3
1.1.3	Duroplast-Bindemittel	3
1.1.4	Epoxide	5
1.1.5	Hybrides	6
1.1.6	Polyester/TGIC	7
1.1.7	Polyester/Hydroxyalkylamid	8
1.1.8	Aromatische Glycidylester	9
1.1.9	Polyurethane	10
1.1.10	Acrylate	11
1.1.11	Methyl-substituiertes TGIC	12
1.1.12	Additive	13
1.1.13	Pigmente	13
1.1.14	Füllstoffe	15
1.2	Strahlenthärtende Systeme	16
1.2.1	Technologische Unterschiede in den Verfahren NIR-, UV- und NT-Härtung	16
1.2.2	Vergleich der Eigenschaften von NIR-, UV- und NT-Pulverlacken	19
1.3	Effektlacke	21
1.3.1	Extrusion	22
1.3.2	Trockenmischung – Dry-Blend	23
1.3.3	Bonding-Verfahren	23
1.4	Pulver-Slurry	23
1.5	Filmbildung bei Pulverlacken	23
1.5.1	Schmelzviskosität und Oberflächenspannung	24
1.6	Pulverlackherstellung	26
1.7	Lagerung von Pulverlacken	31

1.8	Mess- und Prüftechnik bei Pulverlacken	32
1.8.1	Rieselfähigkeit (Fließverhalten)	33
1.8.2	Wirbelfähigkeit (Fluidisierung)	33
1.8.3	Tribofähigkeit	34
1.8.4	Korngrößenverteilung	34
1.9	Wirtschaftliche Bedeutung von Pulverlacken	35
1.9.1	Der Pulverlackmarkt in Zahlen	36
1.9.2	Marktpotenziale am Beispiel von NIR-, UV- und NT-Pulverlacken	38
	Literatur	39
2	Applikation	41
2.1	Einführung	41
2.2	Elektrostatische Oberflächenbeschichtung	43
2.3	Physikalische Grundlagen der Beschichtungsverfahren	45
2.3.1	Auflademechanismen	46
2.3.2	Triboelektrische Aufladung	46
2.3.3	Ionisationsaufladung (Koronaaufladung)	52
2.3.4	Flugverhalten elektrisch aufgeladener Partikel	54
2.3.5	Verhältnis von Feld- und Schwerkraft	55
2.3.6	Abscheideverhalten	55
2.3.7	Bildung der Pulverschicht	56
2.3.8	Technologischer Vergleich der Sprühgeräte	59
2.4	Die Aufladesysteme in der Praxis	61
2.4.1	Die Korona-Aufladung	61
2.4.2	Tribo-Aufladung	64
2.4.3	Vergleich der Ladungssysteme	65
2.4.4	Die Mundstücke	67
2.5	Pulvertransport und Förderung	69
2.5.1	Mechanische Eigenschaften des Pulvers	71
2.5.2	Anforderungen an das Fördersystem	72
2.5.3	Die Pulverfördersysteme	72
2.5.4	Trennung des Pulver-Luft-Gemischs	79
2.5.5	Die Pulveraufbereitung	82
2.5.6	Pulveraufbereitung im Behälter	86
2.5.7	Die Schlauchführung	91
2.5.8	Ermittlung der relevanten Parameter	92
2.5.9	Anlagenkonzepte	93
2.5.10	Beschichtungskabine	95
2.5.11	Die Wahl des Kabinentyps	96
2.5.12	Die Rückgewinnungssysteme	103

2.5.13	Die Dimensionierung der Anlage	107
2.5.14	Die Beschichtungsgeräte – Pistolen	108
2.5.15	Das Pulverzentrum	110
2.5.16	Die Steuerung	115
2.5.17	Die Hubgeräte	119
2.5.18	Rohrleitung von der Kabine zum Zyklon	120
2.5.19	Kabinensysteme für die automatische Beschichtung	121
2.6	Die Anlagentechnik für die Verarbeitung von Effektpulverlacken	124
2.6.1	Rückgewinnungsprobleme	124
2.6.2	Aufladungsprobleme	124
2.6.3	Sprühbildveränderungen	125
2.6.4	Einfluss der Mundstücke	126
2.6.5	Kurzschlussbildung zwischen Pistole und Mundstück	127
2.6.6	Kurzschlussbildung durch Schichtbildung im Pulverrohr oder Pulverschlauch	127
2.7	Sonderverfahren der Pulverbeschichtung	127
2.7.1	Pulverbeschichten ohne Pistolen – rein elektrostatisches Wirbelbadverfahren	127
2.7.2	Coil-Coating mit Pulverlack	128
2.7.3	Wirbelsintern	131
2.7.4	Rundsprühsysteme in der Omega-Schleife	131
2.8	Wirkungsgradverbesserung bei elektrostatischen Sprühverfahren	132
2.9	Geforderte Sicherheitseinrichtungen	134
2.10	Häufige Fehler in der Pulverbeschichtung und Lösungsmöglichkeiten	138
2.11	Das Einmaleins der Pulverbeschichtung	154
	Literatur	155
3	Gehänge und Fördertechnik	159
3.1	Gehänge, Warenträger	159
3.2	Fördertechnik	162
3.2.1	Anforderungen und Kriterien	162
3.2.2	Fördergut	163
3.3	Die Fördersysteme im Einzelnen	165
3.3.1	Handschiebebahnen	165
3.3.2	Kreisförderer	167
3.3.3	Verzweigungsfähige Kreisförderer	168
3.3.4	Power&Free-Systeme	170
3.3.5	Elektrohängebahn	173
3.3.6	Bodenförderer	174
3.3.7	Skid-Anlagen	176
3.3.8	Tauchanlagen	178

3.3.9	Beschickungsautomaten	180
3.3.10	Tischkreisförderer	180
3.3.11	Querstabförderer	181
3.3.12	Bänder	181
3.3.13	Rollenbahnen	181
3.3.14	Stapelautomaten	181
3.4	Beispiele aus der Praxis	182
3.4.1	Vom Kreisförderer zu Power&Free mit Kettenlaufwerk	182
3.4.2	Power&Free als Bodenförderer	185
	Literatur	186
4	Einbrennen von Pulverlacken	187
4.1	Bauformen von Trocknern	187
4.1.1	Kammertrockner	188
4.1.2	Durchlauftrockner	188
4.1.3	Sonderformen	189
4.2	Trocknungsverfahren	191
4.2.1	Konvektions- oder Umlufttrocknung	191
4.2.2	IR-Strahlungstrocknung	192
4.2.3	Sonderverfahren	194
4.2.4	Bewertung verschiedener Aushärteverfahren	197
4.3	Optimierung von Lacktrocknern	197
4.4	Messen der Einbrenntemperatur	199
4.4.1	Grundlagen der Temperaturmessung	200
4.4.2	Anwendung der Temperaturmessung	202
4.4.3	Prozessoptimierung mit Hilfe der Temperaturmessung	204
4.4.4	Optimierungsmöglichkeiten im Bereich Einbrennofen an einem Beispiel	205
	Literatur	208
5	Oberflächenvorbehandlung von Metallen	209
5.1	Reinigung und Vorbehandlung	209
5.2	Anforderungen an den Oberflächenzustand	210
5.2.1	Reinheitsgrad	210
5.2.2	Porosität	214
5.3	Mechanische Vorbehandlung	215
5.3.1	Schleifen und Bürsten	215
5.3.2	Strahlen	216
5.4	Wässrige Reinigungsverfahren	218
5.4.1	Parameter der Reinigung	218
5.4.2	Reinigungsmechanismus in wässrigen Lösungen	220
5.4.3	Reinigertypen	224

5.4.4	Beizen	225
5.5	Phosphatierverfahren	227
5.5.1	Schichtbildende Phosphatierung	228
5.5.2	Nichtschichtbildende Phosphatierungen	232
5.5.3	Eisen-Dickschichtphosphatierung	233
5.5.4	Methoden zur Charakterisierung von Phosphatschichten	234
5.5.5	Fehler und Fehlervermeidung beim Phosphatieren	237
5.6	Chromatierung	245
5.6.1	Gelb- und Grünchromatierung	247
5.7	Vorbehandlung von Eisenwerkstoffen	248
5.8	Zink und verzinkte Oberflächen	250
5.9	Buntmetalle und ihre Legierungen	251
5.10	Vorbehandlung von Aluminium	251
5.10.1	Vorbehandlung der Werkstückoberfläche	253
5.10.2	Vorbehandlung von Aluminiumgusslegierungen	254
5.10.3	Vorbehandlungsverfahren für Aluminiumoberflächen	256
5.10.4	Eigenschaften des Werkstoffs Aluminium	257
5.10.5	Stand der Technik in der Konversionsschichtbildung bei Aluminium	259
5.10.6	Chromfreie Verfahren	267
5.10.7	Entwicklungen in der Vorbehandlung	271
5.11	Magnesiumwerkstoffe	280
5.11.1	Vor- und Nachbehandlungsverfahren für Mg-Legierungen	280
5.11.2	Konversions- bzw. Passivierungsverfahren für Magnesium	281
5.11.3	Konversionsschichtbildung mit dem System Permanganat, Vanadat, Molybdat, Wolframat	282
5.12	Wahl der passenden Vorbehandlung	282
5.13	Trouble-Shooting bei No-Rinse-Vorbehandlung	285
5.14	Vorbehandlung von Kunststoffen	288
5.14.1	Mechanisches Vorbereiten von Kunststoffen	288
5.14.2	Das Reinigen von Kunststoffen	289
5.14.3	Beizen von Kunststoffoberflächen	289
5.14.4	Aktivierung der Kunststoffoberflächen	290
	Literatur	290
6	Pulverbeschichtung in der Praxis	295
6.1	Pulverbeschichtung im Bauwesen, Architektur	295
6.1.1	Eckdaten und Anforderungen an die neue Anlage	295
6.2	Pulverbeschichtung im Industriebereich	298
6.2.1	Anlagensteuerung	300
6.2.2	Flexibilität durch Automatisierung der Kabinen	300
6.3	Pulverbeschichtung im Bereich Weiße Ware	302

6.3.1	Vollautomatische Pulverlackierung in Höchstqualität	303
6.4	Pulverbeschichtung in der Leuchtenindustrie	306
6.4.1	Technische Daten der Anlage	307
6.4.2	Verfahrenstechnik	307
6.4.3	Pulverlacke	308
6.4.4	Besonderheiten der neuen Beschichtungshalle	308
6.4.5	Ergebnisse nach den ersten Betriebsmonaten	310
6.5	Pulverbeschichtung von Holz und Holzwerkstoffen	311
6.5.1	Anforderungen an den Werkstoff	312
6.5.2	Applikationstechniken	314
6.5.3	Pulverlacke	315
6.5.4	Beispiel der Pulverbeschichtung von MDF mit UV-härtendem System	316
6.6	In-Mould-Coating	317
6.7	Energiemanagement in der Lackieranlage	321
	Literatur	326
7	Mess- und Prüftechnik	329
7.1	Aufgaben der Prüftechnik	329
7.1.1	Prüfung von Beschichtungsstoffen	330
7.1.2	Prüfung des Untergrundes	330
7.1.3	Prüfung der Applikation und Trocknung (Einbrennvorgang)	331
7.1.4	Prüfung der Beschichtung	331
7.2	Appearance	332
7.2.1	Glanzmessung	333
7.2.2	Glanzschleier – Haze	335
7.2.3	Welligkeit – Orange Peel	336
7.2.4	Bildschärfe – Distinctness of Image (DIO)	338
7.2.5	Farbe	338
7.2.6	Farbmessung von Metallic-Lacken	344
7.2.7	Beurteilung von Farbunterschieden	345
7.3	Haftfestigkeit	346
7.3.1	Abreißversuch	346
7.3.2	Dornbiegeprüfung mit konischem Dorn	349
7.3.3	Dornbiegeprüfung mit zylindrischem Dorn	349
7.3.4	Gitterschnitt	350
7.3.5	Kreuzschnitt mit Klebebandabriss	351
7.3.6	Kugelschlagprüfung/Prüfung durch ein fallendes Gewichtsstück	352
7.3.7	Kugelstrahlversuch	353
7.3.8	Steinschlagprüfung, Einzelschlagprüfung	354
7.3.9	Steinschlagprüfung, Multischlagprüfung	354
7.3.10	Tiefungsprüfung	355

7.3.11	Sternschnitt mit Tiefung nach Randel	357
7.3.12	Kratzprobe	357
7.3.13	Radierprobe	358
7.3.14	Twist-O-Meter-Prüfung	358
7.3.15	Ritzhärteprüfung	359
7.3.16	Dampfstrahlprüfung	359
7.3.17	Kochtest	359
7.4	Elastizität/Biegsamkeit	360
7.5	Härte	360
7.5.1	Pendelhärte	360
7.5.2	Buchholz-Eindruckprüfung	361
7.5.3	Universalhärtemessung nach dem Kraft-Eindringtiefe-Verfahren	362
7.6	Schichtdicke	363
7.6.1	Magnetinduktive Methode	363
7.6.2	Wirbelstrom-Methode	364
7.6.3	Messung der Pulverschichtdicke vor dem Einbrennen/Vernetzen	364
7.6.4	Zerstörende Schichtdickenmessung – Querschleifverfahren	364
7.7	Korrosionsprüfungen	365
7.7.1	Korrosionsprüfmethoden	365
7.7.2	Kondenswasser-Prüfklimare DIN EN ISO 6270	366
7.7.3	Beanspruchung im Kondenswasser-Wechselklima mit schwefeloxidhaltiger Atmosphäre DIN EN ISO 3231	367
7.7.4	Salzsprühnebelprüfung mit verschiedenen Natriumchloridlösungen DIN EN ISO 9227	368
7.7.5	Prüfung der Beständigkeit gegen Filiformkorrosion	370
7.8	Prüfung der Vernetzung	370
7.9	Wetterbeständigkeit – Freibewitterung und Kurzzeitprüfungen	371
7.9.1	Freibewitterung	371
7.9.2	Kurzbewitterung	373
	Literatur	375
8	Fehler in der Beschichtung	379
8.1	Störungen im Lackfilm	380
8.1.1	Fehlerbild: Krater im Lackfilm	380
8.1.2	Fehlerbild: Blasen im Lackfilm	383
8.1.3	Fehlerbild: Nadelstiche im Lackfilm	385
8.1.4	Fehlerbild: Pickel im Lackfilm	386
8.1.5	Fehlerbild: Punktförmige Korrosionserscheinungen an der Lackoberfläche	388
8.1.6	Fehlerbild: Fleckenbildung durch äußere Einflüsse	389
8.1.7	Fehlerbild: Farbschwankungen – durchscheinender Untergrund	391
8.1.8	Fehlerbild: Haftungsverlust	391

8.1.9 Fehlerbild: Kreiden der Lackoberfläche	393
8.1.10 Fehlerbild: Schleierbildung – Blooming-Effekt	394
8.2 Korrosion der Metalloberfläche	394
8.2.1 Beschreibung der verschiedenen Korrosionsarten	394
8.2.2 Filiformkorrosion	397
8.3 Beispiele von Schadensfällen aus der Praxis	401
8.3.1 Fehlerursachen	402
8.4 Störungen im Lackfilm	411
8.4.1 Pickel im Lackfilm	411
8.4.2 Krater im Lackfilm – Verlaufstörungen	413
8.4.3 Fleckenbildung durch äußere Einflüsse	415
8.4.4 Kreiden der Lackoberfläche und Enthftung	416
8.4.5 Enthftung des Lackfilms	418
8.4.6 Blasen und Krater im Lackfilm	419
8.4.7 „Korrosion“ der Lackoberfläche	421
8.4.8 Fehler bei der Metallic-Beschichtung	422
8.4.9 Fehler im Profilmaterial	423
8.4.10 Fehler durch Verschmutzungen	424
8.4.11 Wetterbeständigkeit	424
8.5 Troubleshooting: Diagramme und Tabellen	425
Literatur	441
9 Entlacken	443
9.1 Chemische Entlackung	444
9.1.1 Entlackungsmittel	444
9.1.2 Verfahrenstechniken bei der Entlackung	446
9.2 Strahlen mit Trockeneis	447
9.2.1 Wirkungsweise des Verfahrens	448
9.3 Hochdruckwasserstrahltechnik	449
9.4 Entlackung mit Laserstrahl	449
9.5 Entlackung mit Plasma	450
9.6 Induktives Entlacken/ Wirbelstromentlacken	451
9.7 Wahl des Entlackungsverfahrens	452
Literatur	454
Sachwortverzeichnis	455

Geschichte der Pulverlackierung

Als die stimulierenden Faktoren der Entwicklung und Einführung der Pulverlackierung können die ökologischen und die die Erdöl-Ressourcen betreffenden Zwänge Ende der 60-er und der frühen 70-er Jahre angesehen werden. In den USA war es 1966 die „Rule 66“, die erstmals eine Beachtung von Umweltaspekten bei Lackierungen forderte, ehe in Deutschland im Jahre 1974 das Bundes-Immissionsschutz-Gesetz (BImSchG) und 1986 die Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) folgten.

Beschichtungen mit pulverförmigen, schmelzbaren Überzugsmassen wurden schon 1940 in ersten Anfängen durchgeführt. Es handelte sich damals um thermoplastische Kunststoffpulver. Das Verfahren selbst würde man heute als „Flammspritzen“ bezeichnen. Im Jahre 1952 wurde das sogenannte Wirbelsinterverfahren von E. Gemmer (Firma Knapsack AG, Frankfurt/Main) entwickelt, durch das erstmalig größere Pulvermengen für den Beschichtungssektor verbraucht wurden [1]. Die Anwendungen beschränkten sich zunächst auf Elektroisolation und Rohrbeschichtung, mit Schichtdicken im Bereich von 200 bis 300 µm. Das Aufschmelzen des Schutzfilms auf hinreichend vorgewärmte Werkstücke erfolgt während des Eintauchens in der Wirbelschicht eines Kunststoffpulvers. Der Pulverwerkstoff war zunächst Polyethylen, später gefolgt von weiteren Thermoplasten wie Polyamid und PVC. Erst Anfang der 60-er Jahre kam mit Epoxidharz ein duroplastisches Material auf den Markt. Hier war es die Fa. Bosch, die auf der Suche nach einem geeigneten elektrischen Isolierstoff den Grundtyp des Epoxidharzpulvers entwickelte [2]. Es waren sog. „Langzeitpulver“, die 20 bis 30 Minuten bei Temperaturen von 200 °C benötigten, um zu vernetzen. Die Eignung dieses völlig lösungsmittelfreien Beschichtungsmaterials auch für dekorative Zwecke war so offensichtlich, dass nur noch ein geeignetes Auftragsverfahren und die feinere Vermahlung für dünnere Schichtdicken fehlten. Mit den elektrostatischen Sprühpistolen der Fa. SAMES, die für das elektrostatische Auftragen die Bezeichnung „Samesieren“ vorschlugen, war Mitte der 60-er Jahre auch diese Hürde genommen. Sprühpistole und Hochspannungsgenerator waren eng an die elektrostatischen Sprühpistolen für Flüssiglack angelehnt, mit einem Pulverbehälter in der Art eines Lackdruckgefäßes war die Anlage komplett [3]. Die Pulverschicht haftete auf kalten Werkstücken mit den gleichen elektrostatischen Kräften ausreichend lange, d. h. mindestens bis zum anschließenden Aufschmelzen und Aushärten. Nun war es möglich geworden, aus einer Tauchbeschichtung vorgewärmter Werkstücke, eine Sprühbeschichtung auf kalte

Werkstücke durchzuführen. Allerdings war man zunächst von diesem Auftragsverfahren enttäuscht, da der Auftragswirkungsgrad, der so hoch wie bei Flüssiglack erwartet wurde, durch die pneumatische Pulverförderung wesentlich niedriger lag. Erst mit der auf dem Lackiergebiet völlig neuen Möglichkeit den Overspray direkt zurück zu gewinnen, konnte der erfolgreiche Start der Pulverlackierung gelingen, da jetzt der Gesamtwirkungsgrad unter Berücksichtigung des Pulverkreislaufs zur Beurteilung stand. Das war Ende 1966. Vorläufer eines elektrostatischen Auftrags feiner Teilchen hatte es zuvor schon beim elektrostatischen Räuchern und dem Bestäuben von Zigarren gegeben [4].

Der nächste Entwicklungsschritt war, die Epoxidpulver durch vergilbungssichere Epoxid-Polyester-Hybridpulver zu ergänzen. So konnte in Europa im Jahr 1968 der erste Durchbruch erfolgen, nachdem diese Pulver mit kürzeren Aushärtezeiten und konstanten Qualitäten in größeren Mengen zur Verfügung standen und zugleich die elektrostatischen Applikationsgeräte weiter verbessert und zunehmend auch für Großanlagen geeignet erschienen [5]. Es war möglich geworden, die zur Reaktion benötigte Härtermenge auf Kosten des Epoxidanteils zu erhöhen, indem man zwischen die zur Härtung erforderlichen Carbonsäuregruppen nicht bloß einen kleinen cyclischen Rest, sondern ein ganz ordentliches Makromolekül schiebt. Dies führte zur Entwicklung der carboxylgruppenhaltigen Polyesterharze mit deutlich verminderter Vergilbungsresistenz. Hinsichtlich der Wetterbeständigkeit stellten sie jedoch noch keine Lösung dar [6]. Die Zahl der Pulverbeschichtungsanlagen allein in Deutschland stieg von 4 im Jahr 1966 auf 51 im Jahr 1970 [7]. Anfang der 70-er Jahre war im 1, 3, 5-Triglycidyl-Isocyanurat, kurz TGIC, ein Härter gefunden, mit dem sich in den folgenden zwei Jahrzehnten ein Pulverlacksystem mit großer Vielfalt an Qualitäten für breiteste Anwendungen herstellen ließ. Schrittweise konnten die Reaktivität, Verlauf und Flexibilität und eine ausgezeichnete Wetterbeständigkeit erreicht werden. Alternativ wurden für Außenbeständigkeit Polyurethan zunächst mit Caprolactam als Blockierungsmittel auf den Markt gebracht. Auch Acrylat-Pulver hatte seine erste Entwicklung abgeschlossen, konnte wegen Unverträglichkeit bei Herstellung und Verarbeitung mit anderen Pulverwerkstoffen in Europa damals nicht Fuß fassen. Nur in Japan und USA kam es Anwendung, da hierfür grundsätzlich separate Anlagen notwendig waren und sich dies nur bei Großverbrauch lohnt.

Die Epoxidsysteme verloren an Bedeutung, blieben dennoch für den Innenbereich und besonders wegen ihrer chemischen Beständigkeit gegen Laugen und Säuren weiterhin unentbehrlich.

Der größte Mengenzuwachs im Pulververbrauch wurde 1978/79 erreicht [6]. Es standen damals folgende Bindemittelsysteme zur Verfügung: Epoxid, Polyester/Epoxid, Polyester/TGIC, Polyurethan, Acrylat. Unterschieden wurde in Pulverlacke für den Inneneinsatz und Qualitäten für den wetter- und kreidungsbeständigen Außeneinsatz.

Anlagentechnisch konnte 1972 in Patenten zur triboelektrischen Aufladung des Pulvers eine weitere Möglichkeit neben der Aufladung durch Corona im Hochspannungsfeld für den elektrostatischen Pulverauftrag aufgezeigt werden. Es waren in [7] der Werkstoff Polytetrafluorethylen (PTFE) als Reibpartner und in [8] die konstruktive Lösung der Aufladeinheit mit Ringspalt und später 1980 die Aufladung in Schläuchen und das Versprühen

aus Fingerdüsen in [9], für die Patente erteilt wurden. Die triboelektrische Aufladung verlangt jedoch eine besondere chemische Ausrüstung des Pulvers, die bei den Epoxidpulvern von vornherein gegeben war, bei Polyester und den Hybridpulvern jedoch erst mit leicht Elektronen abgebenden Molekülgruppen bei der Pulverformulierung geschaffen werden musste. Diese Unumgänglichkeit und eine Zurückhaltung bei einer Reihe von Gerätehersteller auf die Rückzahlung der Entwicklungskosten für die Hochspannungsversorgung zu verzichten, hat die Einsatzbreite der triboelektrischen Sprühpistolen lange Zeit eingeschränkt.

Zu Beginn der 70-er Jahre setzte eine Ideenflut ein, um an Stelle der Sprühpistolen völlig andere Lösungen für Pulversprüheinrichtungen vorzuschlagen. Sie wurden als „Pulversprühgeräte der zweiten Generation“ bezeichnet [10]. Hierzu zählten z. B. der auf der Hannover Messe 1970 von AEG vorgestellte Bandzerstäuber. Ein perforiertes Kunststoffband, das aus einem fluidisiertem Pulvervorrat das Pulver aufnimmt, in die Höhe trägt wobei Luftdüsen durch die Löcher der Perforation das Pulver durch eine Vielzahl paralleler Koronadrähte hindurch auf die zu beschichtenden Werkstücke blasen. Eine andere Lösung bot die Fa. Mueller mit dem Pulver-Jet, einem System von aneinander gekoppelten Einzeldüsen, welche jede direkt, d. h. ohne Schlauchleitung, aus einem eigenen Fluidbehälter als Pulvervorrat gespeist wird. Eine ähnliche Lösung ohne Pulverschlauch war die in Frankreich von der Fa. Somip 1971 vorgestellte Pulverrampe. Mehrere Hersteller propagierten den rotierenden Scheibenzerstäuber und in Abwandlung das Pulver-Schleuderrad, um mit der Zentrifugalkraft die gleichmäßige Pulververteilung zu unterstützen. Einzig überlebt hat bis vor wenigen Jahren die Pulverscheibe, in einem Exemplar zur Beschichtung von Waschmaschinen bei der Fa. Bosch in Giengen. Rotierende Zerstäuber dagegen haben gegenwärtig als Glocke im Rahmen der Entwicklungen für die Karosserie-Lackierung ihre Renaissance erfahren. Bei Koronapistolen erzielte die Fa. GEMA in der Schweiz zur gleichen Zeit einen Entwicklungssprung indem es gelang, den Hochspannungstransformator und die Gleichspannungs-Kaskade in der Pistole selbst unterzubringen und so auf das „steife“ Hochspannungskabel verzichten zu können [11]. Möglich gemacht wurde diese Hochspannungserzeugung durch die Fortschritte bei der Miniaturisierung der Bauelemente Kondensator und Gleichrichter für die Fernsehtechnik und der Durchschlagsfestigkeit von Gießharzisolierungen.

Der Einsatz von Hochspannung birgt Gefahrenmomente, die einmal in der Annäherung oder Berührung spannungsführender oder hochaufgeladener Anlagenteile liegen und zum anderen in der möglichen Explosions- und Brandgefahr zündwilliger Pulver-Luft-Gemische durch Funkenentladungen bedingt sind. Infolgedessen war es notwendig mit entsprechenden Sicherheitsvorschriften diesen Gefahren vorzubeugen. So erschien seitens der Berufsgenossenschaft die erste Richtlinie mit dem Titel „Pulverbeschichten“ als ZH 1/444 mit Ausgabedatum 10.1971 und der Maßgabe wegen des ähnlichen Arbeitsverfahrens wie beim Farbspritzen die Forderungen der Unfallverhütungsvorschrift „Farbspritzen, -tauchen und Anstricharbeiten“ (VGB 23) sinngemäß anzuwenden. Eine nicht erfüllbare Forderung war die nach der Erdungskontrolle, die ein Stillsetzen der Förderbahn verlangte, wenn beim Einlaufen eines Werkstücks oder Gehänges ein größerer Erdableit-

widerstand als 10 kOhm gemessen wurde. Es bedurfte stichhaltiger Argumente, ehe dieser Wert Jahre später auf 1 MOhm korrigiert wurde. Spätestens jetzt wurde die Kabine bzw. der Sprühstand mit zwangsweiser Belüftung zur notwendigen Voraussetzung. Dazu haben sich ergänzend der Verband Deutscher Maschinen- und Anlagenbau (VDMA) mit dem VDMA-Einheitsblatt 24 371 im März 1974 eigene Richtlinien zur Einhaltung auferlegt, die sich hinsichtlich des Explosionsschutzes auf Ergebnisse experimenteller Untersuchungen stützten. Seit Oktober 1977 müssen sich elektrostatische Handsprüheinrichtungen nach DIN 57 745 (VDE 0745) einer Typprüfung unterziehen, mit der sichergestellt wird, dass diese Geräte berührungssicher sind und sie für Pulver-Luft-Gemische keine Zündquelle darstellen. Gegen mögliche Gesundheitsschäden veranlasste der Europäische Ausschuss für Beschichtungspulver der CEPE (Europäische Vereinigung der Verbände der Lack-, Druckfarben- und Künstlerfarbenfabrikanten) toxikologische Untersuchungen mit unterschiedlichen Beschichtungspulvern, gestützt auf mehrjährige Kontrollen von Beschäftigten in der Pulverherstellung. Die Ergebnisse sind in einer Broschüre mit Empfehlungen für die Gefahrenverhütung zusammengefasst [12]. Die Broschüre erschien erstmals im Jahr 1985 und liegt inzwischen in mehreren Nachauflagen vor.

Literatur zur Geschichte der Pulverlackierung

Die Geschichte der Pulverlackierung wurde freundlicherweise von Prof. Dr.-Ing. habil. W. Kleber zusammengetragen.

1. *Gemmer, E.*: Kunststoff-Rundschau 7 (1960)
2. *Sträter, F.-J.*: Stand der Pulverentwicklung. In: Berichte der IV. Tag. „Elektrostatisches und Elektrophoretisches Beschichten“, HfV Dresden, S. 70–71 (1969)
3. *Auerbach, D.*: Entwicklung von Auftragsgeräten für das elektrostatische Plastbeschichten. In: Plaste u. Kautschuk 14, S. 34-38, (1967)
4. *Neubert, U.*: Elektrostatik in der Technik. Oldenbourg-Verlag, München, 1954, S. 150–151
5. *Gunia, G.*: Der Trend zur Automatik, EPS-Bilanz 72. Dokumentation der Zeitschrift JOT, mi-Publikationsgesellschaft, München, 1972
6. Chemismus, Herstellung und technologische Eigenschaften von Pulverlacken, Pulverlack 73. Tagungsband Pulverlacktagung Hamburg 1973
7. *Noll, G.*: 20 Jahre Pulverlacke. Fachtagung Pulverlack Hamburg, Tagungsband 1985
8. *Kleber, W.*: Triboelektrische Pulveraufladung. In: Metalloberfläche 50 (1996), 07, S. 564–567
9. *Ruud, J.*: Pulverspritzgerät. Patentschrift DE 3 100 002 Schwed. Priorität 04.01.80
10. *Gebhardt, O.*: Pulverbeschichtungsanlagen der zweiten Generation. In: Berichte der V. Tagung „Elektrostatisches und Elektrophoretisches Beschichten“, HfV Dresden, (1972), S. 144–149

-
11. *Braun, F.*: Elektrostatische Pulverbeschichtungspistole mit eingebautem Hochspannungserzeuger; Elektrostatische Aufladungen. In: DECHEMA-Monographien, Band 72. Verlag Chemie, Weinheim 1974, S. 281–292
 12. anonym: Ergebnisse der experimentellen Toxikologiestudie über wärmehärtbare Pulverlacke. Europäischer Ausschuss der Verbände der Lack-, Druck- und Künstlerfarbenfabrikanten, Brüssel 1985

Pulverlacke sind Beschichtungsmaterialien, die nach der Applikation auf den zu beschichtenden Substraten durch Wärmeeinwirkung geschmolzen oder chemisch vernetzt werden und dadurch geschlossene, gut haftende Überzüge ergeben. Sie haben, wie die meisten Oberflächenbehandlungen, hauptsächlich zwei Funktionen: eine dekorative und/oder eine funktionelle (Tab. 1.1).

1.1 Verschiedene Pulverlacktypen

Im Allgemeinen setzen sich Pulverlacke zusammen aus:

- Bindemittel (Harze, Härter, Beschleuniger)
- Pigmenten und Farbstoffen
- Füllstoffen (Extender)
- Additiven

Aufgrund ihres physikalischen und chemischen Verhaltens unterscheidet man bei den Bindemitteln/Filmbildnern zwischen Thermoplasten und Duroplasten.

1.1.1 Filmbildner/Bindemittel

Die Tab. 1.2 gibt einen Überblick über die heute wichtigsten Filmbildnersysteme für Pulverlacke. Bei chemisch härtenden Filmbildnern müssen die Verhältnisse von Glasübergangstemperatur T_g , mittlerer Molmasse M_n , mittlerer Funktionalität f_n und Reaktivität genau ausbalanciert sein. Es muss möglich sein, den vorgemischten Pulverlack im Extruder aufzuschmelzen, ohne dass er merklich vernetzt. Das Pulverlackmaterial darf außerdem während der Lagerung nicht zu sehr sintern, soll aber beim Einbrennen so aufschmel-

Tab. 1.1 Aufgaben einer Pulverlackschicht

Dekoration	Schutz
Farbe	mechanische Belastungen
Glanz	Korrosionsbeständigkeit
Verlauf/Struktur	Bewitterung
	Chemikalienbeständigkeit
	Elektroisolation

Tab. 1.2 Bindemittelsysteme für Pulverlacke [1]

Übliche Abkürzung	Filmbildner	Anwendungsbereich	
<i>Thermoplastische Systeme</i>			
PE	Polyethylen (LDPE, LLDPE, HDPE)	innen	
PA	Polyamid 11 oder 12	innen	
SP	Polyester	innen	
EVOH	Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer	innen und außen	
PVC	Polyvinylchlorid (und Copolymere)	innen und außen	
PVDF	Polyvinylidenfluorid (und Copolymere)	innen und außen	
<i>Duomere Systeme</i>			
	<i>Harz</i>	<i>Härter</i>	
EP	Epoxidharz	Phenolischer Härter Imidazolin-Derivate Anhydridaddukte	innen
EP-DCD	Epoxidharz	modifiziertes Dicyandiamid	innen
EP-SP	COOH-Polyesterharz	Epoxidharz	innen
SP-TGIC	COOH-Polyesterharz	TGIC	innen und außen
SP-HAA	COOH-Polyesterharz	Hydroxyalkylamid- härter	innen und außen
SP-GE	COOH-Polyesterharz	aromatische Glycidylester	innen und außen
SP-PUR	OH-Polyesterharz	Isocyanataddukt Blockierte Uretdionen	innen und außen
AC-DDA	Glycidylacrylatharz	Dodecandicarbon- säure	innen und außen
AC-PUR	OH-Acrylatharz	Isocyanataddukt	innen und außen

zen, dass es zu dem gewünschten Film verläuft, bevor sich durch die Vernetzung dann die erwarteten Filmeigenschaften einstellen. Die Harze sind deshalb meist amorphe Polymere mit genügend hoher Glasübergangstemperatur (von mindestens 40 bis 50 °C), so dass ein Sintern während der Lagerung unterdrückt wird, und mit einer Molmasse von einigen tausend g/mol.

1.1.2 Thermoplast-Bindemittel

Die reversibel schmelzenden Thermoplaste bilden auf dem Substrat durch Erhitzen über den Schmelzpunkt einen Film, der nach dem Abkühlen zu einem porenfreien Überzug erstarrt. An thermoplastische Pulverlackmaterialien werden heute folgende Anforderungen gestellt:

- bei Raumtemperatur fest ($T = 25^\circ\text{C}$)
- lagerstabil bei Raumtemperatur (25°C) und erhöhten Temperaturen bis mind. 40°C ohne Klumpenbildung
- unzersetzt schmelzbar
- Schmelztemperatur darf nicht zu hoch sein
- Schmelzviskosität muss Filmbildung erlauben
- gute Haftung auf verschiedenen Substraten
- Überzüge müssen einfärbbar sein

Da Thermoplast-Bindemittel beim Aufschmelzen nicht vernetzen, muss das Makromolekül und dadurch auch das Molekulargewicht bereits vor dem Aufschmelzen ausgebildet sein. Hierdurch besitzen thermoplastische Bindemittel bei den Applikationstemperaturen relativ hohe Schmelzviskositäten, die dann zu hohen Schichtdicken, z. B. $> 100\ \mu\text{m}$ führen. Weitere Nachteile von Thermoplast-Pulverlacken sind z. B. die durch den Erweichungsbereich des Bindemittels beschränkte Beanspruchungsmöglichkeit in der Wärme (Erweichung) sowie aufwändigere Mahlverfahren, da aufgrund der Duktilität von Thermoplasten im Vergleich zu Duroplasten bei tieferen Temperaturen gemahlen werden muss. Neben den aufwändigeren Mahlverfahren führen besonders auch die im Vergleich zu den Duroplasten höheren Schichtdicken zu höheren Kosten. Ein weiterer Nachteil ist die in den meisten Fällen erforderliche Verwendung von Haftvermittlern. Die Systeme sind nicht lösungsmittelbeständig und haben eine geringe Temperaturstabilität.

1.1.3 Duroplast-Bindemittel

Duroplaste, allgemein auch thermohärtende Pulverlacke genannt, werden nach dem Aufsintern auf den zu beschichtenden Gegenstand durch Einwirkung von Wärme chemisch vernetzt, wodurch sie ihre anfänglichen thermoplastischen Eigenschaften verlieren und durch spätere Wärmeeinwirkung nicht wieder aufgeschmolzen werden. Chemisch gesehen kommen für thermohärtende Pulverlacke zwei Arten von Vernetzungsreaktionen in Frage: die Polyaddition und Polykondensation.

Unter Polyaddition versteht man die Bildung von Polymeren oder Netzwerken durch wiederholte Addition von di- oder polyfunktionellen Monomeren oder niedermolekularen Bausteinen ohne Abspaltung von flüchtigen Stoffen. Bei der Polykondensation entstehen Polymere durch Kondensationsreaktionen zwischen di- oder höherfunktionellen

Monomeren oder niedermolekularen Bausteinen unter Abspaltung von flüchtigen Stoffen, wie z. B. Wasser oder Alkohol. Eine weitere, in der Polymerchemie bekannte Vernetzungsart, die sogenannte Polymerisationsreaktion spielt in der Pulverlack-Industrie nur bei den UV-härtenden Pulverlacken eine Rolle.

Folgende Anforderungen werden heute an duroplastische Pulverlackmaterialien gestellt:

- bei Normaltemperatur fest (Schmelzpunkt $>$ ca. 65°C)
- bei Normaltemperatur gut mahlbar
- unzersetzt schmelzbar
- Schmelztemperatur darf nicht zu hoch sein
- niedrige Schmelzviskosität in dem für die Härtung üblichen Temperaturbereich
- physikalisch und chemisch lagerstabil bis mind. 40°C ohne Verklumpung, chemische Vernetzung oder Verschlechterung der Verlaufseigenschaften, in der Regel 28 Tage lagerstabil, Ausnahme: Niedertemperatur-Pulverlacke
- genügende Funktionalität, um in Kombination mit entsprechenden Vernetzern zu Duroplasten zu vernetzen
- gute Haftung auf verschiedenen Materialien ohne Haftvermittler
- gut einfärbbar
- spez. Durchgangswiderstand 10^{10} – 10^{16} Ωcm
- relative Dielektrizitätskonstante ca. 2–6.

Die Vorteile duroplastischer Pulverlacke gegenüber thermoplastischen liegen in den relativ günstigen Härtungstemperaturen (ca. 120 – 200°C), in der niedrigen Schmelzviskosität in dem für die Härtung üblichen Temperaturbereich sowie der dadurch bedingten guten Untergrundbenetzung und der guten Oberflächenbeschaffenheit. Ferner erlauben die im nicht vernetzten Zustand spröden Eigenschaften einfache und wirtschaftliche Mahlprozesse. Es hat bereits sehr viele Bemühungen gegeben, die Härtungstemperatur für Duroplast-Pulverlacke herabzusetzen. Ein wesentliches Hindernis bei diesen Bemühungen ist jedoch der zum Erhalt einer genügenden Lagerstabilität erforderliche Schmelzpunkt sowie die zur Untergrundbenetzung und zur Erreichung guter Verlaufseigenschaften erforderliche niedrige Schmelzviskosität. Tab. 1.3 zeigt eine Übersicht über die heute verwendeten duroplastischen Pulverlacksysteme, die auf einer Additionsreaktion basieren. Die Systeme, denen eine Kondensationsreaktion zugrunde liegt, sind in der Tab. 1.4 zusammengefasst.

Tab. 1.3 Pulverlackssysteme mit einer Polyadditionsreaktion bei der Vernetzung [2]

Harzkomponente	Härterkomponente
Epoxidharz (Bisphenol A-Typ)	Dicycandiamid; beschleunigt od. modifiziert; subst. Imidazole; BF ₃ -Komplexe; Polycarbonsäureanhydride; saure Polyester; Polyphenole
Polyesterharze (carboxylgruppenhaltig)	Epoxidharze (Bisphenol A-Typ); Triglycidylisocyanurat (TGIC); hydroxylgruppenhaltige PES; Oxazoline; aromatische Glycidylester
Polyesterharze (hydroxylgruppenhaltig)	verkappte Polyisocyanate; Carbonsäureanhydride; modifizierte Melamin- oder Harnstoffharze
Polyacrylate (epoxidgruppenhaltig)	Carbonsäureanhydride; Dicarbonsäuren; saure Polyester; saure Acrylate; normale EP-Vernetzer
Polyacrylate (hydroxylgruppenhaltig)	Carbonsäureanhydride; verkappte Polyisocyanate; saure Acrylate oder Polyester; modifizierte Melamine oder Harnstoffharze
Polyacrylate (carboxylgruppenhaltig)	Triglycidylisocyanurat (TGIC); epoxidgruppenhaltige Acrylate; hydroxylgruppenhaltige Acrylate oder Polyester; Oxazoline

Tab. 1.4 Pulverlackssysteme mit einer Polykondensationsreaktion bei der Vernetzung [2]

Harzkomponente	Härterkomponente
Polyesterharze (carboxylgruppenhaltig)	Hydroxyalkylamide (Primid XL 552), Abspaltprodukt: Wasser
Polyesterharze (hydroxylgruppenhaltig)	Tetramethoxymethyl Glycoluril (Powderlink 1174), Abspaltprodukt: Methanol

1.1.4 Epoxide

Als Epoxidharze kommen für die Herstellung von Pulverlacken vorwiegend feste Typen mit einem Schmelzbereich nach Kofler zwischen 60 bis ca. 90 °C in Frage. Den wichtigsten Epoxidharztyp stellen die aus Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan) und Epichlorhydrin (1-Chlor-2,3-epoxy-propan) in Gegenwart von Natronlauge kondensierten Bisphenol-A-Epichlorhydrin-Harze (kurz: Bis-A-Harze) dar. Abbildung 1.1 zeigt die wesentliche Molekülstruktur.

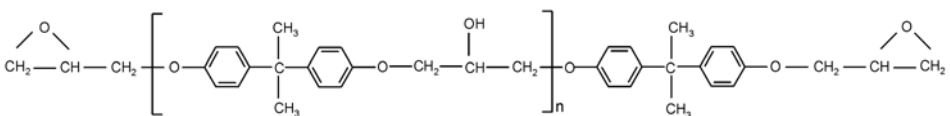
**Abb. 1.1** Idealierte Struktur eines Bis-A-Harzes [1]



Abb. 1.2 Epoxy Beschichtungspulver; Umsetzung eines Epoxidharzes mit einem stickstoffhaltigen Härter [26]

Die Eigenschaften von Epoxidharzpulverlacken werden in entscheidendem Maße von der verwendeten Härterkomponente beeinflusst. Eingesetzt werden bevorzugt modifizierte oder substituierte Dicyandiamide, Polyphenole oder auch niedermolekulare Ester von Polycarbonsäuren. Die Härtung von Epoxidharzen mit Dicyandiamid, besonders auch mit basisch beschleunigten oder modifizierten Typen, ist in erster Linie eine Polyadditionsreaktion unter Bildung von N-Alkylcyanuridinen (Abb. 1.2).

Neben dieser Polyadditionsreaktion kann besonders bei höheren Temperaturen noch eine anionisch katalysierte Polymerisationsreaktion zwischen noch vorhandenen Epoxidgruppen unter Bildung von Etherbrücken sowie eine Addition von OH-Gruppen an der Nitrildreifachbindung erfolgen. In ähnlicher Weise, das heißt über eine Addition und anionisch katalysierte Polymerisationsreaktion verläuft auch die Vernetzung mit substituierten Imidazolen. Die Vernetzung mit Carbonsäureanhydriden verläuft in zwei Stufen. In der ersten Stufe bilden sich durch Anlagerung einer Anhydridgruppe an eine Hydroxylgruppe Halbestere, und die dabei entstandene Carboxylgruppe addiert sich dann an eine Epoxidgruppe unter Bildung einer Ester- und Hydroxylgruppe. Durch die während der Vernetzungsreaktion anwesenden Carboxylgruppen und auch relativ hohen Temperaturen treten als Nebenreaktionen noch eine kationische Polymerisation von Epoxidgruppen sowie die Addition von Hydroxyl- an Epoxidgruppen in Erscheinung.

Die Vernetzung mit Polyphenolen verläuft im Wesentlichen über eine Polyadditionsreaktion. Besonders die so genannten „Tieftemperatur-Härter“ sind auf Basis von Polyphenolen aufgebaut.

Epoxidpulverlacke besitzen neben sehr guter Haftung auf verschiedensten Untergründen und aufgrund ihrer sehr niedrigen Schmelzviskosität einen ausgezeichneten Verlauf sowie gute lacktechnische Eigenschaften. Die Härtungsbedingungen reichen von 120°C/20 min bis –200°C/5 min.

Als weitere positive Eigenschaften ist die gute Beständigkeit gegen Lösemittel, Säuren und Laugen zu nennen. Negativ zu bewerten sind aufgrund des aromatischen Charakters die schlechte Überbrennbarkeit (Vergilbung) und die Kreidung unter UV-Belastung.

Epoxidpulverlacke werden deshalb heute fast nur noch im funktionalen Bereich, wie z. B. für Kfz-Teile, in der Elektro- und Elektronikindustrie, für Armaturen und Armierungsseisen sowie für die Beschichtung von Rohrleitungen, Pipelines etc. eingesetzt.

1.1.5 Hybrides

Bei der Herstellung von Epoxidharz/Polyester-Mischpulverlacken, sogenannten Hybrides, werden geeignete Polyesterharze verwendet, die im Molekül endständige, freie Carboxyl-

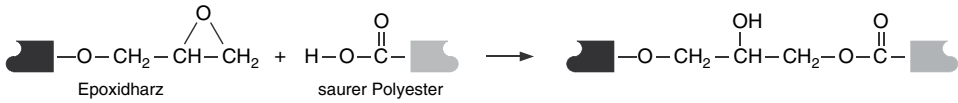


Abb. 1.3 Epoxy-Polyester Beschichtungspulver. Umsetzung eines Epoxidharzes mit einem sauren Polyester [26]

gruppen enthalten, die über die Addition an Epoxidgruppen eine räumliche Vernetzung bewirken. Beim System SP-EP (Hybridsystem) werden COOH-funktionelle Polyesterharze mit einer Molmasse von einigen tausend g/mol eingesetzt. Da ihre Molmasse größer ist als die der verwendeten Epoxidharze, wird es hier als Stammharz bezeichnet. Das Mischungsverhältnis variiert dabei von 60:40 bis hin zu 10:90 von Epoxidharz zu Polyester. Das genaue Mischungsverhältnis wird durch die speziellen Kundenanforderungen und Anwendungsbereiche festgelegt. Heute vorwiegend eingesetzte Mischungsverhältnisse sind 50:50 EP:PES bis zu 30:70 EP:PES. Hintergrund sind die steigenden Preise für Epoxy, so dass heute der Trend zu höheren Polyesteranteilen geht (Abb. 1.3).

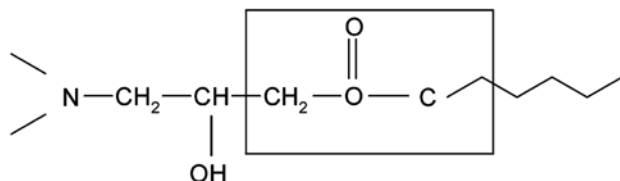
Hybrides besitzen ähnliche Eigenschaften wie die Epoxid-Pulverlacke, jedoch eine bessere Vergilbungsstabilität beim Einbrennen und geringere Kreidungstendenz unter UV-Belastung. Ein Nachteil gegenüber Epoxidpulverlacken ist die schlechtere Lösemittelbeständigkeit. Der Härtungsbereich liegt zwischen 130°C/15 min und 200°C/5 min. Die Anwendungsgebiete liegen besonders im dekorativen Bereich, beim Laden- und Regalbau, Metall-Büromöbeln, Haushaltsgeräten, Kühl-, Garten- und Campingmöbeln, Deckenelementen und Radiatoren.

1.1.6 Polyester/TGIC

Für die Herstellung witterungsstabiler Pulverlacke haben sich freie Carboxylgruppen enthaltende Polyesterharze in Kombination mit Triglycidylisocyanurat (TGIC) in den vergangenen 30 Jahren ausgezeichnet bewährt. TGIC reagiert über seine drei reaktiven Epoxidgruppen mit den Carboxylgruppen des Polyesterharzes und bildet so ein dreidimensionales Netzwerk aus. Die Vernetzung zwischen dem sauren Polyesterharz und TGIC erfolgt ebenfalls durch eine reine Additionsreaktion (Abb. 1.4 und Abb. 1.5).

Polyester/TGIC-Pulverlacke, im Sprachgebrauch oft auch einfach Polyesterpulverlacke genannt, zeichnen sich durch eine hervorragende Witterungs- und Kreidungsbeständigkeit aus. Darüber hinaus besitzen sie sehr gute Überbrennstabilität und sehr gute lacktechnische Eigenschaften. Die Härtungsbedingungen liegen zwischen 160°C/15 min

Abb. 1.4 TGIC / PES-Esterbindung [3]



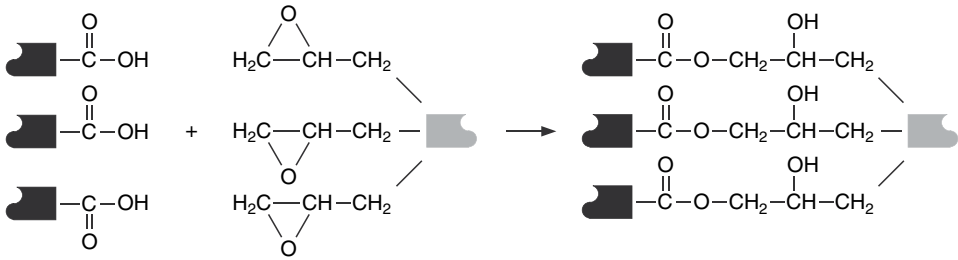


Abb. 1.5 Polyesterbeschichtungspulver. Carboxylgruppenhaltiger Polyester gehärtet mit TGIC [26]

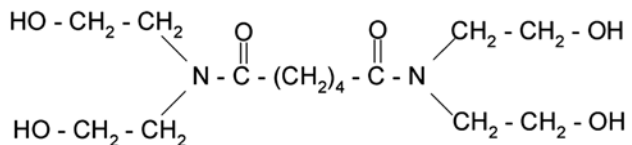
und 200 °C/5 min. Die Lösemittelbeständigkeit ist gegenüber Epoxiden und Hybrides jedoch geringer. Aufgrund der Witterungsbeständigkeit eignen sich Polyester für sämtliche Außenanwendungen wie z. B. Fassadenelemente, Fensterrahmen, Garten- und Campingmöbel, Beleuchtungskörper und Zweiradfahrzeuge etc. Sie finden jedoch auch vermehrt Anwendung im dekorativen Innenbereich, wo eine besonders hohe Vergilbungs- und Kreidungsbeständigkeit im Vordergrund steht. Negativ für diesen Vernetzer ist die Kennzeichnung des TGICs als „giftig“ anzumerken, zudem wirkt TGIC auf der Haut leicht und am Auge stark reizend. Wie viele andere Glycidylverbindungen auch, zeigt das TGIC eine hautsensibilisierende Wirkung. Pulverlacke mit einem Anteil von $\geq 0,1\%$ TGIC in der Formulierung sind ebenfalls kennzeichnungspflichtig und werden in Europa immer weniger eingesetzt.

1.1.7 Polyester/Hydroxyalkylamid

Als Alternative zum TGIC stehen seit 1990 die Klasse der β -Hydroxyalkylamide zur Verfügung. Im Unterschied zu den anderen Vernetzungsreaktionen sind hier keine Epoxid- oder Isocyanatgruppen an der Reaktion beteiligt. Die Verknüpfung erfolgt über besonders reaktive Hydroxylgruppen. Hydroxyalkylamide sind toxikologisch völlig unbedenklich und die in β -Stellung zur Amidgruppe stehenden OH-Gruppen besitzen ab ca. 160 °C eine große Reaktivität. Unterhalb dieser Temperatur zeichnen sich Polyester/Hydroxyalkylamid-Pulverlacke durch eine sehr gute chemische Lagerstabilität aus. Bei der Vernetzung zwischen Carboxyl- und β -Hydroxyalkylgruppen handelt es sich um eine Kondensationsreaktion unter Abspaltung von $< 1\%$ Wasser (Abb. 1.6 und Abb. 1.7).

Durch Zusatz von geeigneten Entgasungsadditiven, die für die Entfernung des während der Reaktion freiwerdenden Reaktionswassers sorgen, können auch mit diesem Pulverlacksystem genügend hohe Schichtdicken erreicht werden. Neben sehr guten lacktech-

Abb. 1.6 Hydroxyalkylamid, Primid® XL 552 [3]



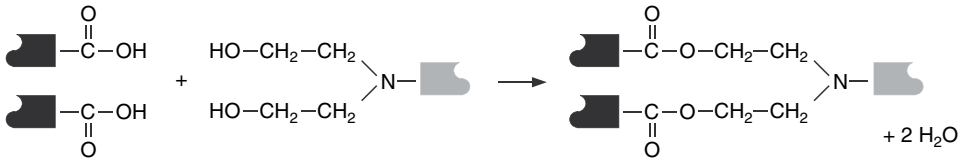


Abb. 1.7 Carboxylgruppenhaltiger Polyester gehärtet mit β -Hydroxyalkylamid [26]

nischen Eigenschaften (Härtungsbedingungen 160 °C/20 min bis 200 °C/5 min) besitzen Polyester/Hydroxyalkylamid-Pulverlacke ebenfalls hervorragende Witterungs- und Kreidungsbeständigkeit. Sie sind deshalb als Alternative zu Polyester- und Polyurethan-Pulverlacken in Außenanwendungen einsetzbar.

1.1.8 Aromatische Glycidylester

Die Vernetzungsreaktion der Glycidylester mit den Carboxylgruppen der Polyesterharze ist vergleichbar zu der des TGICs. Auch hier erfolgt eine Polyadditionsreaktion ohne Abspaltung von Nebenprodukten. In vielen Eigenschaften sind Glycidylester mit TGIC vergleichbar, wie in der Thermostabilität, Wetterbeständigkeit und der Gasofenbeständigkeit. Die Reaktivität des Araldite PT 910[®] liegt etwas unterhalb der des TGICs [4].

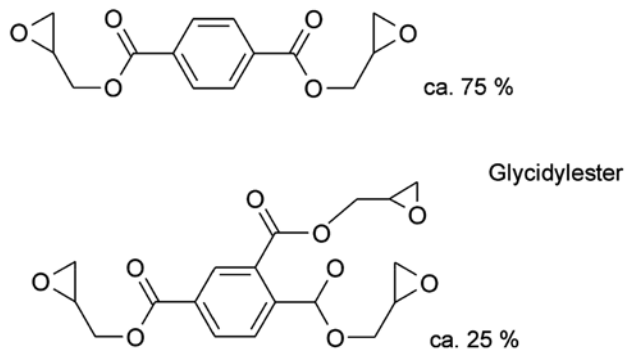
Als nachteilig ist die begrenzte Lagerstabilität der Lacke und die schlechtere Chemikalienbeständigkeit zu nennen. Pulverlacke mit einem Anteil von $\geq 1\%$ PT 910[®] sind mit Xi (reizend) zu kennzeichnen.

Bei Lacksystemen mit diesem Härtertyp ist ein höherer Extrusionsaufwand notwendig, da die speziell für diesen Vernetzertyp entwickelten Polyesterharze eine höhere Schmelzviskosität haben.

Um die Nachteile einzelner TGIC-Alternativen zu reduzieren, werden auch Mischungen von β -Hydroxyalkylamid und z. B. PT 910[®] verwendet. Im Vergleich zu reinen β -Hydroxyalkylamid-Systemen kann so die maximale Schichtdicke ohne Nadelstiche erhöht werden [4].

Ein Vorteil der aromatischen Glycidylester ist, dass sie sich katalysieren lassen und somit die Einbrennbedingungen gesenkt werden können (Abb. 1.8 und Abb. 1.9).

Abb. 1.8 Aromatische Glycidylester, Araldite PT 910[®]. PT 910[®] ist eine Mischung von di- und trifunktionellen Dicycidylestern im Verhältnis 75 : 25 [5]



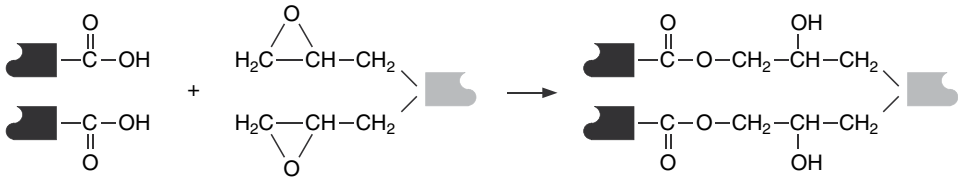


Abb. 1.9 Carboxylgruppenhaltiger Polyester gehärtet mit Glycidyl-Ester [26]

1.1.9 Polyurethane

PUR-Pulverlacke basieren auf freien, Hydroxylgruppen enthaltenden Polyesterharzen, die mit Polyisocyanaten durch eine Additionsreaktion vernetzt werden. Derzeit sind zwei Arten von Isocyanat-Härtern verfügbar, zum einen mit Caprolactam verkapptes Isophorondiamin (IPDI), zum anderen ein verkapptes IPDI mit Urethdionstruktur ohne Caprolactam. In Italien werden auch aromatische Isocyanate, z. B. auf Methylendianilin (MDI)-Basis verwendet, die jedoch ein hohes Vergilbungspotential aufweisen und deshalb in den übrigen europäischen Ländern nicht verwendet werden. Zur Abspaltung des Caprolactams bzw. zum Aufbrechen der Urethdionstruktur sind relativ hohe Temperaturen erforderlich. Die Isocyanatgruppen reagieren dann anschließend mit den Hydroxylgruppen des Polyesters unter Bildung von Urethanbindungen.

Es werden deshalb Einbrenntemperaturen von mindestens 180 °C benötigt. Ein Nachteil der geblockten Systeme ist, dass das Blockierungsreagenz beim Einbrennen abgespalten wird. So kann der VOC-Anfall in Pulverlacken, der mit ϵ -Caprolactam blockiert ist, durchaus 2 bis 4 % betragen. Es werden heute aber schon zu Uretidionen dimerisierte Isocyanatpräpolymere angeboten, die naturgemäß beim Einbrennen keine Abspaltungsprodukte mehr freisetzen. Um die Einbrenntemperaturen zu senken, werden diese Systeme durch Dibutylzinnildilaurat (DBTDL) oder tertiäre Amine katalysiert (Abb. 1.10).

Da mit OH-funktionellen Polyestern formulierte Systeme besser fließen als jene mit COOH-funktionellen, zeigen die SP-PUR-Systeme meist einen besseren Verlauf als die anderen Pulverlacke. AC-PUR-Pulverlacke schließlich zeichnen sich durch ihre hervorragende Wetterbeständigkeit aus.

Nachteilig wirkt sich bei dem caprolactamverkappten IPDI neben der Abspaltung des Verkappungsmittels die ungenügende Kantendeckung aus. Ansonsten zeigen PUR-Pulverlacke ebenfalls sehr gute Witterungs- und Kreidungsbeständigkeit, kombiniert mit sehr guten Verlaufs- und lacktechnischen Eigenschaften. Das Anwendungsgebiet der PUR-Pulverlacke ist deshalb deckungsgleich mit dem der Polyester/TGIC-Pulverlacke.



Abb. 1.10 Polyurethan Beschichtungspulver. Umsetzung eines hydroxylgruppenhaltigen Polyesters mit einem verkappten Isocyanat [26]

1.1.10 Acrylate

Die Produktgruppe der wetterbeständigen Acryl-Pulverlacke basiert auf Acrylharzen, die mit unterschiedlichen Härtern vernetzt werden können. In der Regel werden heute Dicarbonsäuren, Anhydride von Dicarbonsäuren oder Isocyanate eingesetzt. Die weiteren Rezeptkomponenten unterscheiden sich, ebenso wie auch die Herstellverfahren, wenig von konventionellen Pulverlacken.

Aus drei Gründen ist man zu Beginn eher zögerlich mit Acrylpulverlacken umgegangen: Die Rohstoffe haben einen sehr hohen Preis, die fertigen Pulverlacke waren unter normalen Bedingungen nicht lagerstabil und die Verträglichkeit mit anderen Pulverlacken war nicht gegeben. Hier konnten Verbesserungen erzielt werden. Die Lagerstabilität bei max. 20 °C ist angemessen, die Verträglichkeit konnte verbessert werden. Acrylate sind heute gegen Kontaminationen weniger sensibel als z. B. Hybrids. Generell gilt: die Verträglichkeit der Systeme ist zu prüfen. Dem stehen herausragende Eigenschaften der fertigen Lackierung gegenüber: Verlauf wie bei lösemittelhaltigen Flüssiglacken, sehr hohe Brillanz und deutlich größere Wetterstabilität.

Die Suche nach emissionsarmen oder -freien Beschichtungen hat insbesondere die Automobilindustrie auf Acryl-Pulverlacke aufmerksam werden lassen. Mit Polyester- oder Polyurethanpulvern konnten die Eigenschaften und Anforderungen der Serienlacke nicht erreicht werden.

Vorteile der Acrylatsysteme:

- Absolut emissionsfreie und abfallarme Beschichtung
- Der Verlauf ist vergleichbar mit Serien-Flüssiglacken der Automobilindustrie
- Sehr klare Beschichtung. Die Brillanz der Klarlacke auf Metallic-Basislacken ist exzellent
- Die Wetterstabilität ist sehr gut (5 Jahre Florida)
- Rissfreie Klarlacke
- Einbrenntemperaturen von 140 °C sind möglich

Nachteile:

- Sehr teuer (Preis zwei- bis dreimal höher als bei Polyester-Pulverlacken)
- Lagerstabilität bei Raumtemperatur nicht ausreichend, Kühlung notwendig
- klimatisierte und gereinigte Zuluft notwendig
- Verträglichkeit: auf andere Pulverlacke Wirkung wie Silikon. Abschottung von Anlagen mit konventionellen Pulverlacken notwendig
- hochwertige Anlagentechnologie notwendig