



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 25 894 T2** 2004.07.29

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 981 585 B1**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C09D 123/08**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 25 894.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US97/14929**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 938 577.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/050475**

(86) PCT-Anmeldetag: **25.08.1997**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **12.11.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **01.03.2000**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **29.10.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.07.2004**

(30) Unionspriorität:  
**850875                      02.05.1997                      US**

(73) Patentinhaber:  
**Minnesota Mining and Manufacturing Co., St.  
Paul, Minn., US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE, ES, FR, GB**

(72) Erfinder:  
**MCGRATH, M., Joseph, Saint Paul, US; PATEL, K.,  
Suman, Saint Paul, US**

(74) Vertreter:  
**Vossius & Partner, 81675 München**

(54) Bezeichnung: **TRANSPARENTE PULVERBESCHICHTUNGSZUSAMMENSETZUNG ZUM SCHUTZ VON OBER-  
FLÄCHEN**

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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Pulverbeschichtungszusammensetzungen, die bei relativ niederen Temperaturen auf Oberflächen durch Schmelzen aufgebracht werden können, um Schutz gegen Wetter, Lösungsmittel und Abrasion zu liefern.

[0002] Pulverbeschichtungen sind ein Teil der industriellen Beschichtungssparte, die ein schnelles Wachstum erlebten. Es gibt im groben zwei Arten von Pulverbeschichtungen – durch Wärme härtbare und thermoplastische. Der bei weitem größte Teil des Marktes ist der für durch Wärme härtbare Pulver. Die ersten Pulverbeschichtungen waren thermoplastische Beschichtungen, die durch Verschmelzung ohne Vernetzung einen Film bildeten. Thermoplastische Beschichtungen haben, verglichen mit durch Wärme härtbare Beschichtungen, mehrere Nachteile. Sie sind im Allgemeinen schwierig in kleine Teilchengrößen zu zermalen. Somit werden sie im Allgemeinen in relativ dicken Filmen angewandt. Infolge der hohen Molekulargewichte der benötigten Bindemittel, auch bei hohen Einbrenntemperaturen, sind sie viskos und ergeben häufig einen schlechten Fluss und Einebnung.

[0003] Ein lang erkanntes Problem in der Pulverbeschichtungsindustrie ist es, Pulver zu finden, die bei relativ niedrigen Temperaturen, z. B. um 150°C herum, schmelzen. Diese niedrigen Temperaturen zum Schmelzen von Pulverbeschichtungen sind nötig für wärmeempfindliche Träger, wie Kunststoffe, lackierte Oberflächen und Holz. Bei niedriger Temperatur schmelzende Pulver bieten auch Energieeinsparungen auch für Metallsubstrate, die herkömmliche Pulverbeschichtungen, die um 200°C herum schmelzen, verwenden können, an. Pulver, die um 150°C herum schmelzen, sind in thermoplastischen Formulierungen üblicherweise nicht erhältlich, da die so erhaltenen geschmolzenen Beschichtungen schwere Unzulänglichkeiten in einer oder mehreren Eigenschaften haben, wie Beständigkeit gegen Lösungsmittel, Dauerhaftigkeit und chemische Beständigkeit. Einige Pulver mit wärmehärtbaren chemischen Eigenschaften, die um 150°C herum schmelzen, sind in der Pulverbeschichtungsindustrie erhältlich oder werden entwickelt. Diese Beschichtungen erfordern lange Zeiten, um bei diesen tiefen Temperaturen auszuhärten, limitieren somit deren Nutzen und erhöhen die Kosten oder verlangen Geräte zur Strahlungshärtung, was ebenfalls die Kosten dieser Beschichtungen steigert. Diese bei Tieftemperatur schmelzenden, wärmehärtenden Pulverbeschichtungen sind sich wahrscheinlich auch unzureichend gegen äußere Witterungsbeständigkeit und Biegsamkeit. Die Reaktivität der wärmehärtenden Beschichtungen steigern auch die Arbeitssicherheitsbedenken.

[0004] Mischungen von Polymeren führen im Allgemeinen nicht zu Beschichtungen mit guter Klarheit. Trübe Beschichtungen ergeben sich häufig wegen der Inkompatibilität der Polymere, die gemischt werden.

[0005] Ungeachtet der vorstehend erkannten Probleme, z. B. Mangel an Erfolg mit thermoplastischen Polymeren und klaren Beschichtungen mit Mischungen, fanden wir eine thermoplastische Pulverzusammensetzung, welche eine aufeinander abgestimmte Mischung von Polymeren umfasst, bei denen die Pulverzusammensetzung bei relativ niedrigen Temperaturen von 150°C oder niedriger schmilzt. Die neuen Pulverzusammensetzungen sind nach dem Schmelzen transparent, d. h. gleich oder größer als 90%, wie direkt durch prozentuale Lichtdurchlässigkeit bestimmt wurde. Die vorliegenden Pulverzusammensetzungen sind nach dem Schmelzen auch langlebig, witterungsbeständig, lösungsmittelbeständig, flexibel und fest haftend und sind nützlich als Schutzschicht, z. B., Beschichtungen für Nummernschilder, Verkehrszeichen, retroreflektierende Bahnenmaterialien, bemalte Oberflächen und Kunststoffoberflächen.

[0006] Demgemäß stellt die vorliegende Erfindung eine thermoplastische Pulverbeschichtungszusammensetzung, im Wesentlichen ohne Gehalt an flüchtigen organischen Stoffen bereit, wobei es sich um ein Gemisch der Folgenden handelt:

- (a) 60 bis 80 Gewichtsteile (bezogen auf den Gesamtpolymergehalt) eines mit einem Kation vernetzten Ionomerharzes, wobei das Ionomer ein Copolymer von Monomeren ist, die, bezogen auf das Gewicht, einen Hauptbestandteil mindestens eines von Ethylen und Propylen und einen Nebenanteil eines säure-funktionellen Monomers umfassen;
- (b) 20 bis 40 Gewichtsteile eines niedermolekularen Copolymers von Ethylen und Acryl- oder Methacrylsäure mit einem hohen Schmelzindexwert; und
- (c) gegebenenfalls Stabilisatoren und Flussadditiven;

wobei das Gemisch bei einer Temperatur von 150°C oder weniger schmilzt und wobei, wenn sie so geschmolzen ist, die Zusammensetzung zu 90% oder mehr transparent ist, wie anhand von Messungen der prozentualen Lichtdurchlässigkeit bestimmt.

[0007] Die Zusammensetzungen können auch Stabilisatoren und Additive in einer geringfügigen Menge, z. B. 1–5 Gewichtsteile, enthalten.

[0008] Eine zweite Ausführungsform der Erfindung ist ein Verfahren zum Schutz eines Schildes, umfassend die Schritte von (a) Anwenden einer Pulverzusammensetzung, wie vorstehend beschrieben, auf eine Oberfläche eines Schildes, wobei dieses eine Mehrzahl bildaufweisender und nicht-bildaufweisender Bereiche besitzt,

- und (b) Schmelzen dieser Pulverzusammensetzung, um eine transparente Schutzschicht über diesen bildaufweisenden und nicht-bildaufweisenden Bereichen zu bilden.
- [0009] Die Pulverklarbeschichtungen der Erfindung bieten einen verbesserten Schutz für die beschichteten Substrate vor: mechanischem Schaden, wie durch Abrieb oder Zusammenprall; Hochdruckwaschen; Lösungsmittelangriff; Reinigungsmittel; saurer Regen; Hydrolyse; Abbau durch ultraviolettes Licht; Abnutzung; pilzartigen oder mikrobiellen Angriff; Umänderung und mutwilliger Beschädigung. Eine wichtige Anwendung ist der Schutz von gedruckter Information auf retroreflektierendem Bahnenmaterial, wie Zahlen von Kennzeichenschildern, Validierungsinformationen, gedruckten Rahmen und graphischen Mustern.
- [0010] Die Pulverbeschichtungen der vorliegenden Erfindung sowie die sich daraus ergebende Schicht nach dem Schmelzen auf einer Oberfläche oder Substrat schließen eine passende Mischung von Polymeren ein.
- [0011] Der Hauptbestandteil der Mischung ist ein Ionomerharz, das ein Copolymer von Monomeren ist, umfassend nach Gewicht einen Hauptanteil mindestens eines von Ethylen und Propylen und einen Nebenanteil eines säure-funktionalisierten Monomers, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure, wobei dieses Copolymer mit Kationen, wie Zink, Natrium oder Kalium vernetzt wurde. Zink wird bevorzugt, da es einem guten Widerstand gegen Verwitterung bietet. Ionomerharze sind z. B. in U.S. Patent Nr. 4,109,037 definiert. Kommerziell erhältliche ionomerische Ethylencopolymere sind vorzugsweise Polymere der so genannten „SURLYN“-Reihe von E. I. du Pont de Nemours & Co. Ein besonders bevorzugtes SURLYN-Copolymer ist ABCITE AB1060N, das ein Copolymer mit nach Gewicht einem Hauptanteil von Ethylen und einem Nebenanteil von Methacrylsäure, ionisch vernetzt mit Zinkionen, ist.
- [0012] Der zweite Bestandteil in der Zusammensetzung ist ein Copolymer mit niedrigem Molekulargewicht von Ethylen und Acryl- oder Methacrylsäure. Solche Polymere sind vorzugsweise Copolymere mit niedrigem Molekulargewicht von Ethylen und Acrylsäure, z. B. solche, die unter dem Handelsnamen PRIMACOR, erhalten von Dow Chemical, gefunden werden. Die Polymere mit niedrigem Molekulargewicht haben hohe Schmelzindexwerte. Ein besonders bevorzugtes Copolymer ist PRIMACOR 5990I, das einen Schmelzindex von etwa 1300 Grad/min unter ASTM D1238 Bedingung (B), 125°C/2,16 kg, hat.
- [0013] Die Zusammensetzungen können auch Stabilisatoren enthalten. Diese Stabilisatoren sind so genannte Verwitterungsstabilisatoren und sind im Allgemeinen in Polymerfilmen eingeschlossen, und schließen UV-Licht-Absorber, Antioxidantien und Materialien, welche die Wirkung von chemischen Radikalen in den Filmen abfangen oder hemmen, ein. Besonders nützlich als Stabilisatoren sind Antioxidantien, wie gehinderte Amine und UV-Lichtabsorber.
- [0014] Die Zusammensetzungen können auch Zusatzstoffe enthalten, die den Fluss der Pulverzusammensetzungen unterstützen. Die Zusatzstoffe schließen sowohl Trockenfluss-, als auch Schmelzfließzusatzstoffe ein. Trockenflussadditive schließen z. B. feine Silikatpartikel, behandelten und unbehandelten Quarzstaub, fein verteiltes Aluminiumoxid, Feldspat, Calciumsilikat und dergleichen ein. Schmelzfließzusatzstoffe schließen z. B. Benzoin, Acrylharzderivate mit niedrigem Molekulargewicht, mikrokristalline Wachse und dergleichen ein.
- [0015] Die Pulverbeschichtungen der vorliegenden Erfindung werden durch bekannte Verfahren, im Grunde durch die Schritte Vormischens der Inhaltsstoffe, Schmelzextrudieren des Gemisches und Pulverisieren hergestellt. Der Extruder für dieses Verfahren ist vorzugsweise ein Doppelschneckenextruder.
- [0016] Die in der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung inbegriffenen Inhaltsstoffe können z. B. mechanisch, unter Verwendung eines Doppelschneckenextruders (z. B. ein Doppelschneckenextruder mit veränderbarer Geschwindigkeit, wie von Baker Perkins oder Werner Pfleiderer hergestellt) gemischt werden. Vorzugsweise erzeugt der Extruder während der Extrusion eine Schmelztemperatur von 150°C bis 225°C. Das extrudierte Produkt kann mit einer Hammermühle gemahlen und kryogenisch zerkleinert werden, um eine Mischung zu erzeugen, die Partikelgrößen im Bereich von 5 bis 200 Mikrometer, vorzugsweise von 5 bis 100 und stärker bevorzugt von 10 bis 60 Mikrometer, aufweist. Das so erhaltene Material kann zu dem Tonerfach eines pulverbeschichtenden Auftragsystems, z. B. einem Tribomatic II Pulverbeschichtungssystem, verfügbar von Nordson Co. aus Amherst, OH, zugegeben werden und dann auf die gewünschte Oberfläche angewendet werden. In einer anderen Ausführungsform kann das Material zum Tonerfach eines Laserdruckers, z. B. Siemens Model 2090 Laserdrucker, erhältlich bei Siemens Nixdorf, Poing, Deutschland.
- [0017] Die Pulverbeschichtungszusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind besonders nützlich zum Schutz von Schildern. Schilder, wie Verkehrszeichen und Kennzeichenschilder weisen eine Unterschicht auf, in der eine Vielzahl von Bildern, z. B., alpha-numerische Zeichen, Symbole, Illustrationen und dergleichen (die „bildaufweisenden Bereiche“) gegen einen Hintergrund (die „nicht-bildaufweisenden Bereiche“) gerichtet ist. Die Zeichen können klar sein, wobei in diesen Fall der Hintergrund gefärbt ist. In einer anderen Ausführungsform kann das Zeichen selbst aus gefärbten Zeichen, die gegen einen klaren Hintergrund gerichtet sind, bestehen. Die Zeichen werden typischerweise unter Verwendung von Techniken, wie Prägung (wobei die Zeichen mechanisch festgelegt werden) oder Drucken (wobei die Zeichen elektronisch, digital oder mechanisch festgelegt werden) geformt.
- [0018] Die Zeichen sind häufig mit einer retroreflektierenden Eigenschaft ausgestattet, um die Sichtbarkeit zu verbessern. Die Unterschicht selbst kann typischerweise eine auf Trägermaterialien, wie Aluminium, Stahl oder

Sperrholz, anhaftend gebundene retroreflektierende Bahn sein. Um das Zeichen vor, z. B. Verwitterung und Abtragung zu schützen, kann ebenso ein klarer „Decklack“ einbezogen werden.

[0019] Wie hierin verwendet, bezieht sich „bildaufweisend Bereich“ auf Bilder, wie alpha-numerische Zeichen, Symbole, Zeichnung, Grafiken, und dergleichen, die auf der Oberfläche der Bahn erscheinen. „Nicht-bildaufweisende Bereich“ bezieht sich auf jeden Bereich der Bahn, wo solche Bilder fehlen.

[0020] Die vorstehend erwähnte Schutzschicht oder „Decklack“ kann vorzugsweise durch Abscheiden der im Wesentlichen lösungsmittelfreien Pulverzusammensetzung der vorliegenden Erfindung auf die Oberfläche der Bahn, gefolgt von Erwärmen, um die Pulverpartikel in die Form eines kontinuierlichen Filmes zu schmelzen, angewandt werden.

[0021] Elektrostatisches Sprühen ist der Hauptprozess, um Pulverbeschichtungen anzuwenden. Eine elektrostatische Sprühpistole besteht im Wesentlichen aus einem Rohr, um das durch die Luft beförderte Pulver zu einer Blende, mit einer an der Blende angebrachten Elektrode zu befördern. Die Elektrode ist mit einem Netzteil mit Hochspannung (etwa 5–100 kv) und niedriger Amperezahl verbunden. Wenn die Pulverpartikel aus der Blende herauskommen, durchlaufen sie eine Ionenwolke, genannt Korona, und nehmen eine positive oder eine negative elektrostatische Ladung auf. Das zu beschichtende Objekt ist elektrisch geerdet. Die Unterschiede im Potential ziehen die Pulverpartikel auf die Oberfläche des Teils an. Sie werden am stärksten von Bereichen angezogen, die noch nicht vollständig bedeckt sind, und bilden eine einigermaßen gleichmäßige Pulverlage, sogar auf unregelmäßig geformten Objekten. Die Partikel haften an der Oberfläche stark genug und lang genug für den Zweck, in einen Backofen befördert zu werden, wo die Pulverpartikel schmelzen, um einen kontinuierlichen Film zu bilden, fließen und gegebenenfalls vernetzt werden. Die Pulverpartikel der vorliegenden Erfindung sind imstande, bei einer Ofentemperatur von 150°C oder niedriger (aber nicht niedriger als 100°C) zu schmelzen.

[0022] Die Pulverpartikel, die nicht auf dem zu beschichtenden Gegenstand haften (Überspritznebel), können typischerweise durch Mischen mit Frischpulver wieder gewonnen und wiederaufbereitet werden. Praktisch 100% wird schließlich verwendet – ein Hauptvorteil gegenüber spritzaufgetragenen flüssigen Beschichtungen.

[0023] Andere herkömmliche Verfahren können darauf angewandt werden, einschließlich: elektrostatisches oder thermisches Fließbett, spachteln, Gefällezuführung und mit Wasser suspendiertes Pulverspray.

[0024] Die Pulverbeschichtungen der Erfindung haben im Wesentlichen keinen flüchtigen organischen Gehalt im Gegensatz zu Beschichtungsausführungen entweder auf Lösungsmittelbasis oder Wasserbasis und der Spritzverlust kann wieder verwendet werden, anstelle ein Sonderabfall zu sein. Die Pulverbeschichtungen der Erfindung haben auch Vorteile gegenüber geschichteten Filmausführungsformen. Kein Klebstoff oder Trägermaterial wird mit Pulverbeschichtungen benötigt, wie es der normale Fall mit einer Folienkaschierung wäre. Auch passen sich Pulver besser an geprägte oder unregelmäßige Oberflächen an, als es ein Film tun würde. Ein auf der gleichen Zusammensetzung wie die erfundenen Pulver basierender Film ist jedoch nützlich für die Schichtung auf ebenen oder schwach gekrümmten Substraten und sollte als Teil der vorliegenden Erfindung in Betracht gezogen werden.

[0025] Die Erfindung wird nun im Detail durch die folgenden Beispiele beschrieben. Alle Mengen sind in Gewichtsteilen angegeben, außer anders angemerkt.

Beispiele  
Glossar

Abcite™ AB1060N	Copolymer aus Ethylen und Methacrylsäure, vernetzt mit Zinkionen (E. I. du Pont de Nemours & Co.)
Primacor™ 5990I	Ethylenacrylsäure-Copolymer mit niederem Molekulargewicht (Dow)
Tinuvin™ 900	2-[2-Hydroxy-3,5-di-(1,1-dimethylbenzyl)-phenyl]-2H-benzotriazol (Ciba-Geigy)
Tinuvin™ 144	Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperadiny)-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)butylpropandioat (Ciba-Geigy)
Irganox™ 1010	Tetrakis[methylen(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydrocinamat)]methan (Ciba-Geigy)
Tinuvin™ 328	2-(2'-Hydroxy-3,5'-di-t-amylphenyl)benzotriazol (Ciba-Geigy)
Chimassorb™ 944LD	Bis-tetramethylpiperadinyhexandiaminpolymer, Trichlortriazin, Trimethylpentanamin (Ciba-Geigy)
Primacor™ 5980I	Ethylenacrylsäure-Copolymer, hohes Molekulargewicht (Dow)
Acryloid™ A-11	Homopolymer von Methylmethacrylat (Rohm & Haas)
Acryloid™ B-66	Methyl/Butylmethacrylatcopolymer (Rohm & Haas)
V3M30	Ethylenglykol/Isophthalatpolyester (Plast-o-merk Inc.)
Morthane™ L425.91	Thermoplastisches, aliphatisches Polyurethanharz (Monon International)
THV 200	Fluoropolymerharz (Dyneon)

## Beispiel 1

71,4 Teile Abcite™ AB 1060N EMAA/Zinkionomer  
 28,0 Teile Primacor™ 5990 EAA Copolymer  
 3,0 Teile Stabilisatoren (je 1 Teil von Tinuvin™ 900, Tinuvin™ 144, Irganox™ 1010)

## Beispiel 2

70,0 Teile Abcite™ AB 1060N  
 30,0 Teile Primacor™ 5990  
 3,0 Teile Stabilisatoren (je 1 Teil von Tinuvin™ 328, Chimassorb™ 944LD, Irganox™ 1010)

## Beispiel 3

60,0 Teile Abcite™ AB 1060N  
 40,0 Teile Primacor™ 5990I  
 3,0 Teile Stabilisatoren (je 1 Teil von Tinuvin™ 328, Chimassorb™ 944LD, Irganox™ 1010)

## Beispiel 4

70,0 Teile Abcite™ AB 1060N  
 30,0 Teile Primacor™ 5990I

[0026] Die vorstehenden Zusammensetzungen der Beispiele 1–4 wurden in einem kleinen Doppelschneckenextruder gemischt und zwischen Trägermaterialien, unter Verwendung einer Etagenpresse mit beiden Platten bei 135°C, in Dünnsfilme (1–2 mil) gepresst. Diese Filme wurden gegen Aluminiumrohlinge von Kennzeichenschildern, mit einem auf die Vorderseiten unter Verwendung der gleichen Plattenpresse aufgetragenen reflektierenden Bahnenmaterials, gepresst. Die so erhaltenen Probestücke wurden unter Verwendung eines Infrarotstrahlers, um das Schmelzen der Pulverbeschichtungen anzuregen, geschmolzen. Der Schmelzofen wurde betrieben, um eine Temperatur von etwa 150°C für etwa 1 Minute zu liefern. Die so erhaltenen Beschichtungen hatten ein gutes Haftvermögen auf 3M Marke Scotchlite Marke reflektierendes Kennzeichenschild Nr. 4770, gutes glasklares Aussehen und guten Widerstand gegen Benzin (1 Minute Durchtränken), Toluol (1 Minute Durchtränken) und Methylalkohol (10 Minuten Durchtränken). Kleine Proben der Zusammensetzungen der Beispiele 1, 2 und 3 wurden bei tiefer Temperatur gemahlen. Diese Pulver wurden über retroreflektierendes

Bahnenmaterial auf Aluminiumrohlinge von Kennzeichenschildern gesprenkelt, geschmolzen und so wie die vorher geschichteten Filmproben geprüft, und zeigten ebenso gute Haftung, glasklares Aussehen und Beständigkeit gegen Lösungsmittel.

Vergleichsbeispiel 1

71,4 Teile Primacor™ 5980I EAA Copolymer (hochmolekulares Gewicht)  
28,6 Teile Primacor™ 5990I EAA Copolymer (niedermolekulares Gewicht)  
3,0 Teile Stabilisatoren ( je 1 Teil von Tinuvin™ 900, Tinuvin™ 144 und Irganox™ 1010)

Vergleichsbeispiel 2

71,4 Teile V3M30 Ethylenglykol/Isophthalatpolyester  
28,6 Teile Morthane™ L425.91 thermoplastisches, aliphatisches Polyurethan  
3,0 Teile Stabilisatoren (wie in Vergleichsbeispiel 1)

Vergleichsbeispiel 3

71,4 Teile Acryloid™ A-11  
28,6 Teile V3M30 Polyester  
3,0 Teile Stabilisatoren (wie in Vergleichsbeispiel 1)

Vergleichsbeispiel 4

71,4 Teile DuPont Nucrel™ 699 EMAA  
28,6 Teile Mortane™ L425.91 Polyurethan  
3,0 Teile Stabilisatoren (wie in Vergleichsbeispiel 1)

Vergleichsbeispiel 5

71,4 Teile Acryloid™ A-11  
28,6 Teile Mortane™ L425.91 Polyurethan  
3,0 Teile Stabilisatoren (wie in Vergleichsbeispiel 1)

Vergleichsbeispiel 6

80,0 Teile Acryloid™ B66 AcrylCopolymer  
20,0 Teile Mortane™ L425.91 Polyurethan  
3,0 Teile Stabilisatoren (je 1 Teil von Tinuvin™, Chimassorb™ 944LD, Irganox™ 1010)

Vergleichsbeispiel 7

70,0 Teile Acryloid™ B66  
30,0 Teile THV 200 Fluorpolymer  
3,0 Teile Stabilisatoren (wie in Vergleichsbeispiel 6)

[0027] Die Zusammensetzungen der Vergleichsbeispiele 1–7 wurden jeweils in einem kleinen Doppelschneckenextruder gemischt. Keine davon zeigte ein gutes, glasklares Aussehen. Durch Extrusion zusammengesetzte Proben der Vergleichsbeispiele 4, 6 und 7 wurden zu Filmen gefertigt und zu retroreflektierendem Bahnenmaterial auf Aluminiumrohlingen von Kennzeichenschildern unter Verwendung der Plattepresse und des Schmelzofens, wie für die Beispiele 1–4 beschrieben, laminiert. Diese Proben hatten alle eine schlechte Klarheit und einen schlechten Widerstand gegen Benzin und Toluol.

Vergleichsbeispiel 8

90,0 Teile Abcite™ AB 1060 EMAA/Zink-Ionomer  
10,0 Teile Primacor™ 5990I EAA Copolymer  
3,0 Teile Stabilisatoren (wie in Vergleichsbeispiel 6)

Beispiel 5

80,0 Teile Abcite™ AB 1060N  
20,0 Teile Primacor™ 5990I  
3,0 Teile Stabilisatoren (wie in Vergleichsbeispiel 6)

Vergleichsbeispiel 9

50,0 Teile Abcite™ AB 1060N  
50,0 Teile Primacor™ 5990I  
3,0 Teile Stabilisatoren (wie in Vergleichsbeispiel 6)

[0028] Diese drei Zusammensetzungen (Vergleichsbeispiele 8 und 9 und Beispiel 5) sind unterschiedliche Mischungsverhältnisse der vorherigen Materialien, die vorher gute Resultate ergaben. Diese Proben wurden jede in einem kleinen Doppelschneckenextruder gemischt, um Stränge zu ergeben, die in Filme gepresst wurden und dann laminiert und über retroreflektierende Bahnen auf Aluminiumrohlinge von Kennzeichenschildern, wie vorstehend für die Beispiele 1–4 beschrieben wurde, geschmolzen wurden. Zusammensetzungen des Vergleichsbeispiels 8 hatten eine mangelhafte Haftung bezüglich jeder der 3M Marke Scotchlite Marke reflektierenden Kennzeichenschilderbahnenmaterialien Nr. 3750, Nr. 4750 und Nr. 4770, die getestet wurden. Die Probe aus Vergleichsbeispiel 9 hatte eine gute Haftung auf Nr. 3750 und Nr. 4770 Bahnenmaterialien, hatte aber einen schwachen Widerstand gegen Benzin und Methanol. Beispiel 5 ergab gute Ergebnisse, d. h., gute Haftung und Lösungsmittelbeständigkeit.

[0029] Die Haftung wird in den späteren Tabellen von „Schwach“ bis „Gut“ angezeigt und wurde unter Verwendung des Band-Reiß-Adhäsionstests („Tape Snap Adhesion“-Test) oder Cross-Cut Tape-Tests ASTM D 3359-93 beobachtet.

Beispiel 6

[0030] Die folgenden Beispiele wurden jeweils mit 1,0 pph Tinuvin™ 328, 1,0 pph Chimassorb™ 944LD und 1,0 pph Irganox™ 1010 stabilisiert. Jede Zusammensetzung wurde in einer kleinen Doppelschneckenextruderanlage gemischt und in Dünnsfilme zwischen Trägermaterialien unter Verwendung von Plattenpressen mit beiden Platten bei 135°C gepresst. Diese Filme wurden, unter Verwendung der gleichen Plattenpresse und Bedingungen, gepresst und dann laminiert und auf reflektierendes Bahnenmaterial auf Aluminiumkennzeichenschilder geschmolzen.

<u>Beschichtungen über 3M SCOTCHLITE Warenzeichen #4770</u> <u>Kennzeichenschilderbahnenmaterial auf Aluminiumsubstrat</u>								
	<u>Beispiel</u>							
	<u>C8</u>	<u>5</u>		<u>2</u>		<u>3</u>		<u>C9</u>
AB1060N/ 5990I	90/10	80/20	75/25	70/30	65/35	60/40	55745	50/50
Band- Reiß- Adhäsion	Schlecht	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut
Tränken mit Benzin (1 min)	--	Gut	Gut	Gut	Gering	Fehlge- schlagen (Trüb)	Fehlge- schlagen (Trüb)	Fehlge- schlagen (Trüb)
Tränken mit Toluol (1 min)	--	Gut	Gut	Gut	Gering	Fehlge- schlagen (Trüb)	Fehlge- schlagen (Trüb)	Gut
Tränken mit Methanol (10 min)	--	Gut	Gut	Gut	Gut	Fehlge- schlagen (Trüb)	Fehlge- schlagen (Trüb)	Fehlge- schlagen (Trüb)

<u>Beschichtungen über 3M SCOTCHLITE Warenzeichen #3750</u> <u>Kennzeichenschilderbahnenmaterial auf Aluminiumsubstrat</u>								
AB1060N/ 5990I	90/10	80/20	75/25	70/30	65/35	60/40	55745	50/50
Band- Reiß- Adhäsion	Schwach	Gut	Gut	Schwach	Gut	Gut	Gut	Gut
Tränken mit Benzin (1 min)	--	Gut	Gut	Gut	Gering	Fehlge- schlagen (Trüb)	Gering	Fehlge- schlagen (Trüb)



Tränken mit Toluol (1 min)	--	Gut	Gut	Gut	Durch- gefallen	Fehlge- schlagen (Trüb)	Durch- gefallen	Durch- gefallen
Tränken mit Methanol (10 min)	--	Gut	Gut	Gut	Gut	Fehlge- schlagen (Trüb)	Durch- gefallen	Fehlge- schlagen (Trüb)

Beispiel 7

[0031] Die Stabilisatoren wurden jeweils von denen in den vorstehend verwendeten Niveaus reduziert. Die folgenden Beispiele wurden jedes mit 1,0 pph Tinuvin™ 328, 1,0 pph Chimassorb™ 944LD und 1,0 pph Irganox™ 1010 stabilisiert. Jede Zusammensetzung wurde in einer kleinen Doppelschneckenextruderanlage gemischt und in Dünnfilme zwischen Trägermaterialien unter Verwendung von Plattenpressen mit beiden Platten bei 135°C gepresst. Diese Filme wurden, unter Verwendung der gleichen Plattenpresse und Bedingungen, gepresst und dann laminiert und auf reflektierendes Bahnenmaterial auf Aluminiumkennzeichenschilder geschmolzen.

<u>Beschichtungen auf 3M SCOTCHLITE Warenzeichen #4770</u>		
<u>Bahnenmaterial für Kennzeichenschild auf Aluminiumsubstrat</u>		
AB1060N/5990I	80/20	70/30
Band-Reiß-Adhäsion	Gut	Gut
Tränken mit Benzin (1 min)	Gut	Gut
Tränken mit Toluol (1 min)	Gut	Gut
Tränken mit Methanol (10 min)	Gut	Gut

Beispiel 8

[0032] Diese gleichen Zusammensetzungen wurden auf der folgenden Walzverfahrenstinte und Bahnenmaterialkombinationen getestet.

3M SCOTCHLITE Warenzeichen Walzverfahrentinte und Bahnenmaterialien	4805/ 3750	4805/ 4750	4805/ 3750	4805/ 4750	4852/ 3750	4852/ 4750	4852/ 3750	4852/ 4750	4902W/ 3750
AB1060N/ 5990I	80/20	80/20	70/30	70/30	80/20	80/20	70/30	70/30	80/20
Band-Reiß- Adhäsion	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut
Tränken mit Benzin (1 min)	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut
Tränken mit Toluol (1 min)	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut
Tränken mit Methanol (10 min)	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut

### Patentansprüche

1. Thermoplastische Pulverbeschichtungszusammensetzung, im Wesentlichen ohne Gehalt an flüchtigen organischen Stoffen, wobei es sich um ein Gemisch der Folgenden handelt:

(a) 60 bis 80 Gewichtsteile (bezogen auf den Gesamtpolymergehalt) eines mit einem Kation vernetzten Ionomerharzes, wobei das Ionomer ein Copolymer von Monomeren ist, die, bezogen auf das Gewicht, einen Hauptanteil mindestens eines von Ethylen und Propylen und einen Nebenanteil eines säure-funktionellen Monomers umfassen;

(b) 20 bis 40 Gewichtsteile eines niedermolekularen Copolymers von Ethylen und Acryl- oder Methacrylsäure mit einem hohen Schmelzindexwert; und

(c) gegebenenfalls Stabilisatoren und Flussadditiven;

wobei das Gemisch bei einer Temperatur von 150°C oder weniger schmilzt und wobei, wenn sie so geschmolzen ist, die Zusammensetzung zu 90% oder mehr transparent ist, wie anhand von Messungen der prozentualen Lichtdurchlässigkeit bestimmt.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, weiter umfassend 1 bis 5 Gewichtsteile Stabilisatoren.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Ionomerharz (a) ein Copolymer von Ethylen und Methacrylsäure ist, wobei das Copolymer mit Zinkkationen vernetzt ist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei (b) ein niedermolekulares Copolymer von Ethylen und Acrylsäure ist.

5. Thermoplastische Pulverbeschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Teilchengröße 5 bis 200 µm beträgt.

6. Verfahren zum Schutz eines Schildes, umfassend die folgenden Schritte:

(a) Aufbringen einer Pulverzusammensetzung nach Anspruch 1 auf eine Oberfläche des Schildes mit einer Mehrzahl bildaufweisender und nicht-bildaufweisender Bereiche; und

(b) Schmelzen der Pulverzusammensetzung, um eine transparente Schutzschicht über den bildaufweisenden und nicht-bildaufweisenden Bereichen zu bilden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Pulverzusammensetzung durch elektrostatisches Abscheiden aufgebracht wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Schild ein Nummernschild ist.

9. Nummernschild, umfassend einen durch Schmelzen darauf aufgetragenen Schutzüberzug, welcher die Zusammensetzung nach Anspruch 1 umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen