

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 164458 B

Patentdirektoratet  
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 5210/85

(51) Int.Cl.5

C 09 D 177/00  
C 08 L 77/00

(22) Indleveringsdag: 12 nov 1985

(41) Alm. tilgængelig: 16 maj 1986

(44) Fremlagt: 29 jun 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 15 nov 1984 DE 3441708

(71) Ansøger: \*CHEMISCHE WERKE HUELS AKTIENGESELLSCHAFT; D-W 4370 Marl, DE

(72) Opfinder: Rainer \*Feldmann; DE, Guenter \*Hess; DE

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Anvendelse af pulverformede belægningsmaterialer på basis af polyamider med gennemsnitlig mindst 9 carbonatomer pr. carbonamidgruppe som belægningsmiddel ved smelteovertræksmetoden

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammen drag:

5210-85.

Opfindelsen angår anvendelsen af belægningspulvere som belægningsmiddel ved smelteovertræksmetoden, hvilke belægningspulvere indeholder de konventionelle tilsætningsstoffer. Belægningsmidlet består af en blanding af polyamider af samme slags, nemlig med mindst gennemsnitlig 9 alifatisk bundne carbonatomer, men med forskellig viskositetsbrøk, idet forskellen i værdien for viskositeten er mindst 0,04 og højst 0,1. Blandingen opnås ved at blande pulverc, der er vundet ved fældning eller koldformaling, eller også ved blanding af de tilsvarende granulater, der efterfølgende kan formales koldt.

DK 164458 B

Den foreliggende opfindelse angår anvendelse af forbedrede overtræksmidler på basis af polyamider med gennemsnitlig mindst 9 carbonatomer pr. carbonamidgruppe ved smelteovertræksmetoden.

5

Det er kendt, at man kan anvende polyamidpulver, også sådanne på basis af polyamider med mindst 11 carbonatomer, til fremstilling af laklignende overtræk på metaller (Chem. Ind. 1968, side 783 ff, Modern Plastics, Februar 1966, side 153 til 156).

10

Belægningen sker ved smelteovertræksmetoden, dvs. ved hvirvelsintermetoden, flammesprøjtemetoden eller ved den elektrostatisk belægningsmetode. Polyamidpulveret vindes ved udfældning af polyamid fra opløsninger (fremlagte papirer fra tysk patentansøgning S 2805 39b-22/04, fremlagt 10. maj 1951, eller ækvivalenter FR-A - 989.062, EP - B1 - 14.772 eller DE - B - 2.906.647) eller ved formaling af polyamidgranulat (DE - B - 2.545.267).

15

20

Der kendes allerede forskellige foranstaltninger for at forbedre egenskaberne hos overtræksmidler på basis af polyamider (DE patentskrifterne nr. 1.669.821, 1.271.286, 2.222.123, 2.855.920 og 2.144.606).

25

Det kendte belægningspulver trænger imidlertid til yderligere en forbedring. Ved kanter med meget lille krumningsradius, dvs. ved tynde tråde og navnlig ved formlegemer, der er fremstillet ud fra sådanne tråde, som f.eks. kurve, optræder der derved navnlig ved det dannede gitters skæringspunkter, uregelmæssige egenskaber, i afhængighed af belægningens placering og belastning.

30

35

Således opnår man ganske vist ved gitterets skæringspunkter forholdsvis porefri belægninger med polyamidpulvere med lave molekylvægt (lavere værdi for den relative specifikke viskositet), men trådendernes kanter er ikke tilstrækkeligt belagt. Anvendelsen af højere-molekylære pulvere medfører her

ingen afhjælpning, da poredannelsen tiltager væsentligt og den nødvendige elasticitet bliver ikke tilstrækkeligt bibeholdt.

Det er således formålet med den foreliggende opfindelse at tilvejebringe et belægningspulver, som ved sin anvendelse som belægningsmiddel ved smelteovertræksmetoden bibeholder de hidtil kendte gode egenskaber og desuden giver overtræk, der har fremragende glathed og således er porefri og desuden giver en tilstrækkelig belægning med høj elasticitet ved skarpe kanter.

Løsningen af denne opgave lykkes ved anvendelse af polyamidbaserede belægningspulvere som belægningsmiddel ved smelteovertræksmetoden, og som ved siden af konventionelle tilsætningsstoffer består af en blanding af A) 80-20 vægt% af en polyamid med gennemsnitlig mindst 9 alifatisk bundne carbonatomer pr. carbonamidgruppe og med en viskositetsbrøk på 1,50 til 1,65, målt i m-cresol ved 25°C og ved en koncentration på 5 g/l, og B) tilsvarende 20-80 vægt% af en polyamid med gennemsnitlig mindst 9 alifatisk bundne carbonatomer pr. carbonamidgruppe og med en viskositetsbrøk på 1,55 til 1,75, målt i m-cresol ved 25°C og ved en koncentration på 5 g/l, idet forskellen i værdierne for viskositetsbrøken for bestanddel A og bestanddel B er mindst 0,04 og højst 0,1, idet blandingen er fremstillet ved sammenblanding af de til A og B svarende pulvere, der er fremstillet ved fældningsmetoden eller ved formalingsmetoden, eller fremstillet ved sammenblanding af de til A og B svarende granulater, som efterfølgende underkastes formaling.

Blandt polyamider med gennemsnitligt mindst 9 alifatisk bundne carbonatomer forstås: homopolyamider, såsom polylaurinlactam (11 carbonatomer), polyundecansyreamid (10 carbonatomer).

Desuden kan der være tale om blandingspolyamider, såsom polyamider af 80% laurinlactam og 20% caprolactam, af 90% laurinlactam og 10% salt af hexamethylendiamin og adipinsyre, af 95% laurinlactam og 5% salt af isophorondiamin og dodecandisyre, af 90% laurinlactam og 10% aminoundecansyre, eller af 90% aminoundecansyre og 10% caprolactam.

Fortrinsvis kan der anvendes blandinger af homopolyamider eller blandinger af homopolyamider og blandingspolyamider, for så vidt som blandinerne pr. carbonamidgruppe gennemsnitlig har mindst 9 alifatisk bundne carbonatomer.

5

Foretrukne alifatiske grupper er lineære CH<sub>2</sub>-grupper, men der kan også foreligge forgrenede alifatiske grupper.

10

Andelen af homo- og blandingspolyamider i blandingen kan udgøre fra 10:90 til 90:10 vægt%. Fortrinsvis anvendes blandinger, hvis andele udgør fra 60:40 til 40:60 vægt%.

Særligt foretrukket anvendes homopolyamider, navnlig polylaurlactam eller polyundecansyreamid.

15

Den ene bestanddel A af blandingen har en lavere værdi for opløsningsviskositeten, nemlig en værdi for viskositetsbrøken  $\frac{\eta}{\eta_0}$  på 1,50 til 1,65 (målt i m-cresol ved 25°C ved en koncentration på 0,5 g/l, DIN 53 727). Denne bestanddel A kan bestå af en enkelt komponent eller af en blanding, i overensstemmelse med den tidligere angivne definition for polyamiderne.

20

Denne andel A er indeholdt i den samlede blanding af A + B i en mængde på 20 til 80, fortrinsvis 25 til 75, navnlig 33 til 67 vægt%.

25

Bestanddelen B er en polyamid med gennemsnitlig mindst 9 alifatisk bundne carbonatomer pr. carbonamidgruppe, af samme slags som bestanddel A, dvs. en homopolyamid eller en blanding af homopolyamider eller homo- og copolyamider. Den adskiller sig ved værdien af en højere viskositet, denne  $\frac{\eta}{\eta_0}$  udgør 1,55 til 1,75.

30

Andelen af denne bestanddel B i den samlede blanding ligger tilsvarende ved 80 til 20, fortrinsvis ved 75 til 25, navnlig ved 67 til 33 vægt%.

35

Forskellen i værdierne for viskositetsbrøken udgør mindst 0,04 og højst 0,1 enheder.

5 Det er desuden væsentligt, at de ved fældningsmetoden fremstillede pulvere kun kan blandes i form af pulver. Det er altså ved sådanne komponenter ikke muligt at blande granulaterne og efterfølgende udfælde denne blanding i fællesskab.

10 Derimod er det muligt at underkaste blandinger af granulater koldformalingsmetoden eller også at efterfølgende blande de ved koldformalingsmetoden vundne pulvere.

15 Blandingen kan foregå i konventionelle blandingsorganer, f.eks. i fluidiseringsbeholdere eller hurtigblandere. Blandingen af pulverbestanddelene kan ske før den endegyldige klassificering, dvs. før sigtning eller vindsortering. Man kan imidlertid også blande de i forvejen klassificerede pulvere.

20 Blandingerne kan indeholde konventionelle tilsætningsstoffer, såsom stabilisatorer, pigmenter, farvestoffer eller antistatiske midler.

Opfindelsen skal belyses nærmere ved hjælp af de efterfølgende eksempler.

25

Til belægning benyttedes metalgitre, der var sammensvejset ud fra tråde med diametre mellem 0,8 og 3,5 mm. Der blev foretaget en bedømmelse af forløbet med hensyn til antallet af dannede porer i gitterskæringspunkterne, kantaafdækningen (bedømmelsesværdier 1 = meget tyk afdækning til 5 = kanter næsten ubelagt) såvel som belægningens elasticitet ved bøjning af en trådende til iturivning af belægningen ved svejsestedet (bedømmelsesværdier 1 = ingen overrivning ved en bøjning på 135°, 2 ved en bøjning på 90°, 3 ved en bøjning på 45°, 4 ved 15°, 5 ved mindre end 15°).

30

35

Eksemplerne og sammenligningseksemplerne tydeliggør opfindelsen.

Sammenligningseksempel 4 viser, at en blanding af udgangsgranulaterne før fældningsprocessen ikke bevirker nogen forbedring. I sammenligningseksempel 5 vises, at den nedre grænse for pulveret må ligge ved  $\frac{\eta}{\eta_0}$  1,50, i sammenligningseksempel 5  
12 vises, at den øvre grænse ikke må gå over  $\frac{\eta}{\eta_0}$  henholdsvis 1,65 og 1,75. Sammenligningseksempel 6 viser, at forskellen mellem  $\frac{\eta}{\eta_0}$ -enhederne ikke må være under 0,04, og sammenligningseksempel 9, at den ikke må være over 0,1. I sammenligningseksemplerne 7 og 8 vises, at de kritiske grænser ved  
10 blandingen må ligge mellem 20:80 og 80:20.

15

20

25

30

35

| Eksempel | $\eta_{\text{pulver}}$<br>I II | Blanding | Blandings-<br>forhold<br>I : II<br>vægt% | Blandin-<br>gens art<br>* | Gitterets-<br>tråddiametre<br>i mm | Porer | Kanter | Elasticitet |
|----------|--------------------------------|----------|------------------------------------------|---------------------------|------------------------------------|-------|--------|-------------|
| 1        | 1,52 1,58                      | 1,55     | 50 : 50                                  | B                         | 1                                  | 0     | 2      | 2           |
| 2**      | 1,52 1,58                      | 1,55     | 50 : 50                                  | B                         | 1                                  | 0     | 2      | 2           |
| 3        | 1,52 1,58                      | 1,57     | 20 : 80                                  | B                         | 1                                  | 0     | 2      | 2           |
| 4        | 1,52 1,58                      | 1,53     | 80 : 20                                  | B                         | 1                                  | 0     | 2-3    | 2-3         |
| 5        | 1,58 1,65                      | 1,62     | 50 : 50                                  | B                         | 3,5                                | 0     | 1      | 1           |
| 6        | 1,65 1,75                      | 1,70     | 50 : 50                                  | B                         | 4,5                                | 0     | 1      | 1           |
| 7        | 1,50 1,55                      | 1,53     | 50 : 50                                  | C                         | 1,5                                | 0     | 2      | 2           |
| 8        | 1,50 1,55                      | 1,53     | 50 : 50                                  | D                         | 1,5                                | 0     | 2      | 2           |
| 9***     | 1,58 1,65                      | 1,62     | 50 : 50                                  | B                         | 3,5                                | 0     | 1      | 1           |
| 10****   | 1,58 1,65                      | 1,62     | 50 : 50                                  | B                         | 3,5                                | 0     | 1      | 1           |

Forklaringer se nedenfor.

| Sammen-<br>lignings-<br>eksempel | $\frac{n}{n_0}$<br>pulver<br>I<br>II | Blanding | Blandings-<br>forhold<br>I : II<br>vægt% | Blandin-<br>gens art<br>* | Gitterets-<br>tråddiame-<br>ter i mm | Porer | Kanter | Elastici-<br>tet |
|----------------------------------|--------------------------------------|----------|------------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|-------|--------|------------------|
| 1                                | 1,52                                 | -        | -                                        | -                         | 1                                    | 0     | 5      | 5                |
| 2                                | 1,58                                 | -        | -                                        | -                         | 1                                    | 5     | 2      | 2                |
| 3                                | 1,55                                 | -        | -                                        | -                         | 1                                    | 2     | 3      | 4                |
| 4                                | 1,52                                 | 1,55     | 50 : 50                                  | A                         | 1                                    | 2     | 3      | 4                |
| 5                                | 1,45                                 | 1,55     | 50 : 50                                  | B                         | 1                                    | 0     | 5      | 5                |
| 6                                | 1,52                                 | 1,54     | 50 : 50                                  | B                         | 1                                    | 0     | 3      | 3                |
| 7                                | 1,52                                 | 1,58     | 10 : 90                                  | B                         | 1                                    | 2     | 2      | 2                |
| 8                                | 1,52                                 | 1,58     | 90 : 10                                  | B                         | 1                                    | 0     | 4      | 3-4              |
| 9                                | 1,58                                 | 1,70     | 50 : 50                                  | B                         | 3,5                                  | 8     | 1      | 2                |
| 10                               | 1,58                                 | -        | -                                        | -                         | 3,5                                  | 0     | 4      | 3-4              |
| 11                               | 1,65                                 | -        | -                                        | -                         | 3,5                                  | 6     | 1      | 2                |
| 12                               | 1,70                                 | 1,80     | 50 : 50                                  | B                         | 4,5                                  | 20    | 1      | 1                |
| 13*****                          | 1,58                                 | 1,65     | 50 : 50                                  | B                         | 3,5                                  | 2     | 1      | 5                |

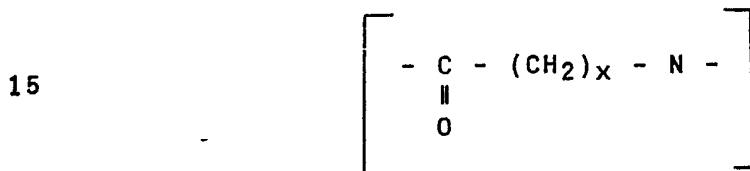
Forklaringer se nedenfor.

## Forklaring til tabellerne:

- \* A Blanding af udgangsgranulater og udfældning af den opløste blanding.
- 5        B Blanding af det udfældede pulver.  
       C Blanding af det formalede pulver.  
       D Blanding af udgangsgranulaterne før formalingen.
- \*\* Polyamid-11.
- 10       \*\*\* Polyamidpulver, fremstillet ud fra en blanding af poly-laurinlactam og en copolyamid af 80% laurinlactam og 20% carpolactam i forholdet 50:50.
- 15       \*\*\*\* Polyamidpulver fremstillet ud fra en blanding af poly-laurinlactam og en copolyamid af 95% laurinlactam og 5% isophorondiamin-dodecandisyresalt i forholdet 50:50.
- 20       \*\*\*\*\* Blanding af uensartede polyamider, nemlig ud fra en blanding ifølge eksempel 9 og en blanding ifølge eksempel 10.
- P a t e n t k r a v .  
 -----
- 25       1. Anvendelse af polyamidbaserede belægningspulvere som belægningsmiddel ved smelteovertræksmetoden, og som ved siden af konventionelle tilsætningsstoffer består af en blanding af
- 30       A) 80 til 20 vægt% af en polyamid med gennemsnitlig mindst 9 alifatisk bundne carbonatomer pr. carbonamidgruppe og med en viskositetsbrøk på 1,50 til 1,65, målt i m-cresol ved 25°C ved en koncentration på 0,5 g/l, og
- 35       B) tilsvarende 20 til 80 vægt% af en polyamid med gennemsnitlig mindst 9 alifatisk bundne carbonatomer pr. carbonamidgruppe og med en viskositetsbrøk på 1,55 til 1,75, målt i

m-cresol ved 25°C ved en koncentration på 0,5 g/l, idet forskellen i værdierne for viskositetsbrøken for bestanddel A og bestanddel B er mindst 0,04 og højst 0,1, idet blandingen er fremstillet ved sammenblanding af de til A og B svarende pulvere, der er fremstillet ved fældningsmetoden eller ved formalingsmetoden, eller fremstillet ved sammenblanding af de til A og B svarende granulater, som efterfølgende underkastes formaling.

2. Anvendelse af belægningspulvere ifølge krav 1, kendet ved, at bestanddelene A og B er en alifatisk homopolyamid med gentagelsesenheden



hvor x har en værdi fra 9 til 12.