

РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ



(19) BG

ЗАЯВКА ЗА ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

(11) 98252A

(51) C09D163/00

C09D167/00

C09D 5/03

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Заявителски № 98252				(71) Заявител(и):	
(22) Заявено на 30.11.1993				DSM N.V. , , 6411 HEERLEN , 1, HET OVERLOON (NL) ;	
(24) Начало на действие на патента от:				(72) Изобретател(и):	
Приоритетни данни				VAN DE WERFF , ADRIANUS J . , ZWOLLE (NL) ; MOLHOEK , LEENDERT J . , NUNSPEET (NL) ; HOUWELTING , MARTEN . , ZWOLLE (NL) ; VAN DER BERG JETHS , ROBERT . , APELDOORN (NL) ; STANSSENS , DIRK A . , LANAKEN (NL) ; VAN DER LINDE , ROBERT . , ZWOLLE (NL) ; MISEV , TOSKO A . , ZWOLLE (NL) ;	
(31)	9202080	01.12.1992	NL	(74) Представител по индустриална собственост:	
	9300649	16.04.1993	NL	Любов Стефанова Ненчева , 1463 София , ул. "Доспат" 44	
	59329	11.05.1993	US	(86) № на PCT заявка:	
	9301239	15.07.1993	NL	(87) № и дата на PCT публикация:	
(41) Публикувана заявка в бюлетин № 7 29.07.1994					
(45) Отпечатано на					
(46) Публикувано в бюлетин № на					
(56) Информационни източници:					
(62) Разделена заявка от рег. №					

(54) СВЪРЗВАЩА КОМПОЗИЦИЯ ЗА ПРАХООБРАЗНИ БОИ

(57) Изобретението се отнася до свързваща композиция за прахообразни бои, до тези бои и покритията от тях, както и до методите за получаването им. Те са предназначени за цветни покрития на метал, полимери, дърво, за интериор и екстериор на превозни средства, по-специално на коли. Свързващата композиция за термореактивни прахо-образни бои съдържа полимер, способен да реагира с епоксигрупи и омрежващ агент, който съдържа епоксигрупи. Омрежващият агент включва най-малко една с5 до с26 линейна или разклонена алифатна верига, при условие, че епоксигрупите се носят най-малко от една алифатна верига. За да действа като омрежващ агент, количеството на епоксикислорода, произлизащо от омрежващия агент в свързващата композиция, е по-високо от 0,1 meg/gram. Омрежващият агент е от групата на епоксидираното масло, модифицираното епоксидирано масло и епоксидирания алкиден полимер. Прахообразната боя съдържа освен свързващата композиция и подходящ катализатор, по желание и допълнителен свързващ агент.

25 претенции , 0

BG 98252A

СВЪРЗВАЩА КОМПОЗИЦИЯ ЗА ПРАХООБРАЗНИ БОИ

ОБЛАСТ НА ТЕХНИКАТА

Изобретението се отнася до свързваща композиция
5 за термореактивни прахообразни бои, състоящи се от реактивен полимер, способен да реагира с епоксидни групи и омрежващ агент, съдържащ епоксидни групи; както и до термореактивни прахообразни бои, съдържащи посочената свързваща композиция.

ПРЕДШЕСТВАЩО СЪСТОЯНИЕ НА ТЕХНИКАТА

10 Известно е, че термореактивните прахообразни покрития имат по-добра твърдост от термопластичните покрития. Във връзка с това, исторически известни са интензивните усилия да се разработят омрежващи агенти и полимери, приложими в прахообразните покрития. Тези усилия продължават и по -
15 настоящем. В действителност са били търсени полимери, реагиращи с омрежващи агенти за термореактивните прахообразни бои с цел да се постигне добра течливост, добра стабилност при съхраняване и добра реактивност, което се вижда в Merc, Powder Paints, Paintindia 47-52 (фев.1992). Изследването
20 се усложнява от това, че покритието, получено от прахообразна боя трябва да отговаря на много и различни изисквания в зависимост от приложението си.

Познати са различни системи прахообразни бои. Някои от тях отделят летливи компоненти по време на термооб-
25 работката. Тези системи имат недостатък при формирането на покритието, тъй като се образуват мехурчета и/или се отделят нежелани емисии. Напоследък се смята, че летливите компоненти, които са с органичен произход, могат да предизвикат нежелани промени в средата, както и здравни проблеми. Допълни-
30 телно бе открито, че не всички свойства на прахообразната боя или покритие се постигат.

Други системи използват полиестери и конвенционални омрежващи агенти, съдържащи по една епоксидна група. При тези системи не се отделят летливи компоненти. Обаче, използването
35 на бисфенол-А-епоксидни полимери в така наречените хибридни

системи води до получаването на покрития, които пожълтяват и са относително крехки при ултравиолетово облъчване. От друга страна широкото използване на триглицидил изоцианурат като омрежващ агент е със съмнение за токсичност.

5 Добре известни са съединения, които съдържат най-малко една от C_5 до C_{26} разклонена или линейна верига, носеща епоксидни групи. Например това са епоксидирани масла, такива като епоксидирано соево масло или епоксидирано ленено масло.

10 Известно е, че епоксидирани масла са използвани в разтворител за системи за нанасяне на покритие. Например от US-A-3218274 и US-A-3493414 е известно, че алкиди (полиестери) с карбоксилни групи са използвани с епоксидирано масло като омрежващ агент. Други системи, които са водо- или масло-разтворими са описани в DE-A-3301729 (EP-A-116852) и EP-A-329027. Тези
15 масло- или водо-разтворими покрития нямат нищо общо с термо-реактивните прахообразни бои, защото прахообразните бои трябва да отговарят освен на другите, но и на изисквания по отношение точката на топене на свързващото средство, реологични качества, реактивност и стабилност, които не са необходими при течните
20 бои.

 Известно е, че епоксидирани масла са използвани в термопластични прахообразни покрития на основата на поливинилхлорид в качеството им на стабилизатор или пластификатор. Епоксидираните масла са основно в неактивна форма и присъстват
25 в крайното покритие, за да реагират с отделящия се хлороводород. По-подробно такова покритие е дадено в US-A-3943082, където е описан термореактивен тип на прахообразно покритие, основаващо се на полимер на винил хлорида, глицидил акрилата и винулацетата, комбиниран с няколко вида епоксиди съдържащи компоненти. Епоксиди-
30 раните масла не реагират при термообработката, защото епоксидните групи на маслото са най-нереактивният компонент в тази прахообразна боя. Такъв тип покритие е описан и в JP-A-1229078.

 Една серия от патенти на Шел Ойл (US-A-3102823, US-A-3336251, US-A-3344096, US-A-3362922, US-A-3374193 и
35 GB-A-1165647) описват термореактивни композиции на прахообразни

бои, които се полагат чрез флуидизация. Тези композиции се базират на епокси полимери като основен компонент. По-специално тези патенти описват реактивните агенти за бисфенол-А, основа на епокси полимери, такива като Epikote-полимер например.

15 Тъй като епоксидираните масла са ниско вискозни при стайна температура, ясно е, че в тези патенти не се съдържа едно пораждащо права описание на прахообразно покритие с епоксидирано масло, тъй като течното масло не може да бъде използвано като основна съставка на прахообразната смес.

10 Малка част от епоксидираните масла се използват като пластификатори или омекотители в термореактивните прахообразни покрития съгласно US-A-4304802, GB-A-1515541 и JP-A-4807943. Най-детайлното описание в US-A-4304802 разкрива приложението на 3 тегл.% епоксидирано масло, определящо ниво на оксидиран
15 кислород 3,8 тегл.%. В тези прахообразни покрития, епоксидираните масла не могат да изпълнят основно функцията на омрежващ агент.

В US-A-3988288 се разкрива прахообразно покритие, съдържащо един аминок-функционален полиестер и един полиепоксид
20 като омрежващ агент. По-специално като такъв се използва глицидил етер на бисфенол-А или триглицидилизоцианурат. Спомената е възможността за употреба на епоксидирано масло като омрежващ агент. Полиестерите съгласно патента, обаче, дават прахообразни покрития с лоша цвeтова стабилност, дължаща
25 се на алкиламините.

US-A-4542192 описва един специфичен, високофункционален киселинно-анхидриден омрежващ агент, употребяван и в органично
разтворими бои, и в прахообразни бои. Епоксидираните масла
основно са споменати за използване в органично-разтворимите
30 бои. Съгласно примерите в патента, отнасящи се до прахообразните бои, епоксидираното масло е много ограничено в границите на 1,35 тегл.%, което не му позволява да изпълнява функцията на омрежващ агент.

ТЕХНИЧЕСКА СЪЩНОСТ НА ИЗОБРЕТЕНИЕТО

Настоящата свързваща композиция за термореактивни прахообразни бои съдържа (i) полимер, който има функционални групи способни да реагират с епокси групи и (ii) омрежващ агент, който съдържа най-малко една от C_5 до C_{26} разклонена или линейна алифатна верига, носеща епокси групи. Омрежващият агент ~~може~~ да съдържа едно множество от C_5 до C_{26} алифатни вериги. Омрежващият агент има една функционалност по-голяма от 1. За да функционира (да действа) като омрежващ агент, количеството на оксидирания кислород, произхождащ от него в свързващата композиция, е по-голямо от 0,1 meq/gram. Омрежващият агент е подходящ за използване в много полимерни системи.

Настоящата композиция се базира на един омрежващ агент, който ^{не} е токсичен и не е мутагенен. Прахообразните бои, съдържащи свързващата композиция, съгласно настоящото изобретение, имат добра стабилност при съхранение и добра реактивност. Покритията получени от тези прахообразни бои притежават една комбинация от много желани свойства.

Настоящата свързваща композиция съдържа един полимер с възможност да реагира с епокси групи и един епокси-функционален омрежващ агент, съдържащ най-малко една C_5 до C_{26} разклонена или права алифатна верига, която носи епокси-функционалността. Омрежващият агент може да се състои от множество от такива алифатни вериги, свързани с естер, амид, уретан или естерна групи. При този случай не всяка алифатна верига е необходимо да съдържа епокси група.

Количеството на оксидирания кислород, произхождащ от споменатия омрежващ агент в свързващата композиция е по-голямо от 0,1 meq/gram на композицията. За предпочитане това количество е по-голямо от 0,15 meq/gram, още повече за предпочитане е да е по-малко от 1,3 meq/gram на свързващата композиция, за предпочитане под 1,0 meq/gram.

Свързващата композиция съдържа между 1,5 тегл.% и 30 тегл.% от C_5 до C_{26} алифатни вериги, разклонени или

линейни, носещи епоксидна група. Композицията за предпочитане съдържа под 20 тегл.% алифатни вериги, носещи епоксидна група. За предпочитане е композицията да съдържа повече от 2 тегл.% алифатни вериги, носещи епоксидна група и по-специално повече
5 от 3 тегл.%.

Свързващата композиция обикновено съдържа повече от 50 тегл.% омрежващ агент. Обикновено омрежващият агент се използва в количество повече от 2 тегл.%, за предпочитане повече от 3 тегл.% по отношение на свързващата композиция.
10 Най-предпочитано е количество над 5 тегл.%. За предпочитане е също омрежващият агент да се използва в количество под 30 тегл.%. Тези количества са дефинирани в тегл.% по отношение на полимера и омрежващия агент.

Свързващата композиция е твърда при стайна температура
15 и има T_g (температура на встъпяване) по-висока от 10°C. T_g на свързващата композиция съгласно изобретението е обикновено над 30°C, като за предпочитане е по-висока от 40°C, което осигурява добра стабилност при съхранение при вариране на различни условия. Ако T_g е по-ниска от 20 до 30°C, композицията
20 или боята трябва да се съхраняват при условия на охлаждане. T_g обикновено се измерва с диференциален сканиращ калориметър (DSC) с нарастване на температурата 5°C/min.

T_g на свързващата система като цяло се определя **от** омрежващия агент, от T_g на полимера и от количеството на
25 омрежващия агент, който е смесен с полимера. T_g на полимера може да бъде подбрана така, че да определи желаната температура T_g на крайната система. В добавка, количеството на омрежващия агент определя количеството на реактивните групи (по тегло), свързани с полимера. Това означава, че T_g на полимера нараства
30 с нарастване на количеството на реактивни групи по отношение количеството на полимера. Следователно поне едно малко количество от реактивни групи е желателно.

Свързващата композиция съгласно изобретението може да се приложи за получаване на прахообразни бои в качеството
35 на свързващ компонент и с подходящи пигменти, катализатори

и адитиви (добавки).

Тези прахообразни бои и покрития от тях имат изненадващо добра комбинация от високоструващи свойства. В зависимост от избора и количеството на полимера, омрежващия агент, катализатора и другите компоненти, могат да бъдат получени

5 добра течливост, добра химическа устойчивост, висока степен на блясък, висока издръжливост на надраскване, добри механични качества, добра атмосферна стабилност и добра цвetoва стабилност.

Неочаквано е, че епоксидираните масла, които сами

10 за себе си са познати преди напредъка на прахообразните бои, могат да бъдат използвани като омрежващ агент за производството на термореактивни прахообразни бои с привлекатели (желани) свойства.

Разнообразно количество от полимери, реагиращи

15 с епокси групи могат да бъдат използвани при настоящото изобретение. Типичните полимери, реагиращи с епокси групи, се характеризират основно от реактивните функционални групи, които са въввлечени в реакцията. Подходящите полимери обхващат например един полимер с карбоксилни групи, с епокси групи,

20 анхидридни групи, хидроксилни групи, ацетацетатни групи, фосфатни, фосфитни, тиолови групи или комбинация от тези групи. Полимерът за предпочитане не съдържа аминofункционална група, защото алкил-амино групите дават покрития с лоша цвetoва стабилност. Следователно полимерът трябва да съдържа

25 по-малко от 0,2 тегл.%, за предпочитане по-малко от 0,1 тегл.% от аминок-соединения като функционални групи.

Полимерът може да бъде например полиестер, полиакрилат, полиестер от типа на бисфенол-полиестер или фенол-алдехид (новолан), полиуретан, поликарбонат, трифлуороетилен кополимер

30 или пентафлуоропропилен кополимер, полибутадиен, полистирен или стирен-малеинов анхидрид кополимер.

Молекулното тегло (M_n) на полимера е обикновено по-високо от 1500. Полимерът трябва да е течлив при температури между 100 и 200°C и да има молекулно тегло (M_n) под 10000,

35 за предпочитане под 7000.

Полимерът трябва да има вискозитет, измерен при 158°C, по-нисък от 8000 dPas и обикновено по-висок от 100 dPas. Вискозитетът може предварително да бъде подбран в границите между 300 до около 5000 dPas. Вискозитетът се измерва по метода на Emila, описан в Misev, Powder Coating, Chemistry and Technology, 287-288(1991). Температурата 158°C е измерена в пробата.

Температурата на встъкляване (T_g) на полимера следва да бъде по-висока от 20°C, дори по-висока от 40°C, но за предпочитане е T_g да бъде по-висока от 60°C. T_g на полимера обикновено е по-ниска от 120°C, в противен случай приготвянето на свързващата композиция се затруднява. Както беше отбелязано T_g на полимера да бъде така подбрана, че да определи T_g на свързващата композиция.

Ако се използват полимери, които имат само крайни групи, реагиращи с епоксидните групи, полимерът трябва да има средна функционалност (реагиране с епоксидните групи) по-висока от 1,6, за предпочитане по-висока от 2. Полимерът има съответно средна функционалност по-ниска от 5, за предпочитане под 3.

Ако се използват полимери със странични функционални групи - такива като полиакрилатите, средната функционалност ще бъде по-висока от 1,6, за предпочитане над 2. Такъв полимер обикновено има средна функционалност по-ниска от 8, за предпочитане да е под 4.

Полимерът, съдържащ функционални групи, които реагират с епоксидните групи, обикновено е с количество на функционалните групи под 2,7 meq/gram от смолата (полимера). Количеството за предпочитане е по-ниско от 1,25 meq/gram от полимера и по-специално то е за предпочитане по-ниско от 0,90 meq/gram. Количеството на функционалните групи е изобщо по-голямо от 0,09 meq/gram полимер, но предпочитано по-високо от 0,18 meq/gram.

Киселинното или хидроксилното число на полимерите с киселинни или респективно хидроксилни функционални групи може да бъде определено чрез умножаване на количеството,

дадено в meq/gram с 56,1 (молекулното тегло на KOH). Следователно един полимер с карбоксилни функционални групи типично има киселинно число под 150mg KOH/gram от полимера. Киселинното число за предпочитане е по-ниско от 50. Киселинното число обикновено е по-голямо от 5, за предпочитане по-високо от 10.

Еквивалентното съотношение между реактивните групи в полимера и епоксидни групи (например карбоксилните групи в полимера и епоксидни групи в омрежващия агент) е обикновено между 1,6 : 1 и 0,5 : 1, за предпочитане е между 1 : 1 и 0,8 : 1. Това съотношение може да бъде по-ниско, ако епоксид-функционалният омрежващ агент съгласно изобретението, се използва комбинирано с други омрежващи агенти.

Илюстрация на описаните полимери с възможност да реагират с епоксидни групи са полиакрилатите, полиуретаните, полиестерите и полиетерите. По-надолу са дадени полимери, описани по-детайлно, които в същност също притежават основните характеристики на полимерите, описани по-горе, специално тези, които реагират с епоксидни групи. Сред подходящите полимери за предпочитане са полиестерите, полиетерите на база бисфенол и полиакрилатите.

С помощта на описаните полимери свързващата композиция и прахообразното покритие придобиват разнообразни свойства. Например полиакрилатите придават много добра устойчивост на пожълтяване и атмосферна устойчивост. Полиуретаните придават износоустойчивост. Полиетерите на бисфенола имат добри механични качества и много добра корозионна устойчивост. Полиестерите имат много добри механични качества и не жълтеят, ако суровините са подходящо подбрани.

Полиакрилатите, използвани съгласно настоящото изобретение, реагиращи с епоксидни групи са на база (мет)акрилова киселина, метил(мет)акрилат, етил (мет)акрилат, бутил (мет)акрилат, пропил (мет)акрилат, 2-етилхексил (мет)акрилат, циклохексил (мет)акрилат, децил (мет)акрилат, изодецил (мет)акрилат, бензил (мет)акрилат и хидроксиланил (мет)акрилат, както и хидроксиетил (мет)акрилат и хидроксипропил (мет)акрилат

и/или глицидил естери, глицидил етери на алкил (мет)акрилатите. За предпочитане полиакрилатите не съдържат винил хлорид.

Полиакрилатите могат да бъдат получени по познатите методи.

В тези методи могат да се използват комономери, като например
5 стирен, анхидрид на малеиновата киселина, също и малки количества от етилен, пропилен и акрилонитрил. Други винилови или алки-
лови мономери като например октен, триалил, изоцианурат и
диалил фталат могат да бъдат добавени в малки количества.

Полиакрилат, съдържащ епоксидни групи може да бъде
10 получен като се използва глицидил (мет)акрилат в синтеза на полиакрилата.

Полиакрилат, съдържащ киселинни групи, обикновено се получава чрез кополимеризация на определено количество
киселина като например (мет)акриловата киселина или фумарова
15 киселина.

Полиакрилат, съдържащ хидроксилни групи се получава чрез кополимеризация на желано количество от мономерите,
съдържащи хидроксилни групи, като например хидроксиетил
(мет)акрилат и/или хидроксипропил (мет)акрилат.

20 Полиакрилат, съдържащ тиолови групи може да бъде получен чрез кополимеризация на достатъчно количество от мономер,
съдържащ блокирани тиолови групи. Мономерите, съдържащи (блокирани) тиолови групи включват **S**-ацетил естери
на тиол-етил(мет)акрилата, тиол-пропил (мет)акрилата и
25 комбинация от тях. След полимеризацията, ацетилните групи могат да се деблокират чрез хидролиза.

Полиакрилат, съдържащ ацетил-ацетонатни групи може да бъде получен чрез кополимеризация на ацето-ацетонат
естер на 2-хидрокси етилакрилата.

30 T_g на полиакрилата е обикновено между около 30°C и около 120°C . Относително по-голямо количество от омрежаващ агент може да бъде използвано в свързващата композиция,
съгласно изобретението, когато T_g е към по-високите стойности. Като
оптимално за стабилността е, когато T_g е по-висока
35 от 50°C . От гледна точка на полимерните процеси, предпочитано

за T_g е да бъде по-ниска от 100°C .

Обикновено вискозитета на полиакрилата е между 100 и 8000 dPas (измерен при 158°C по метода Emila).

Полиакрилати като епокси, карбокси и хидроксифункционални полиакрилати са описани в USp3752870, USp3787349, USp3758334 и GBp1333361.

Термореактивното и обработено прахообразно покритие съгласно настоящото изобретение, в което полиакрилатът е в качеството си на полимер, реагиращ с епоксигрупите, има 10 задоволителна повърхностна твърдост. Забележимо количество на винилхлорид е нежелано.

Полиуретаните са полезни като полимери, реагиращи с епоксигрупите, включително и тези, които имат крайни киселинни групи. Те могат да се получат по няколко метода. 15 Един метод обхваща следното: изоцианатполиуретан реагира с хидроксикарбоксилова киселина като например хидроксioцетна киселина, млечна киселина, малеинова киселина или хидроксипивалинова киселина (триметилоцетна) киселина. Друг метод се състои в реагиране на хидроксиполиуретан 20 с дикарбоксилова киселина или анхидрид. Трети метод обхваща реакцията на изоцианат-полиуретан с аминокиселина като например ϵ -аминокапронова киселина.

По аналогичен начин могат да бъдат получени полиуретани с други функционални групи. Уретани, които съдържат 25 епоксигрупи могат да бъдат получени чрез реагиране на глицидол с полиуретан, съдържащ изоцианатни групи. Например полиуретани са описани в JP-A-74/32998 и от Misev в цитирания по-горе източник, стр. 160-161.

Полиетери, подходящи да реагират с епоксигрупи 30 могат да се базират на циклични съединения, такива като например бисфенола. Примери на смоли, получени на база бисфенол, са смолите съдържащи бисфенол-А, хидрогениран бисфенол-А, бисфенол-S и бисфенил. Полиетери с епоксифункционалност са обикновено епоксиполимери на основата на бисфенол-А, 35 например като Epikote^R с T_g по-висока от 10°C . Epikote^R 1003,

1004 и 1007 например са много подходящи. Епокси полимер с бисфенол (крайни групи) е един пример на полиетер съдържащ хидроксилна група.

Друг подходящ полимер, съдържащ хидроксилна група
5 е фенолформалдехид новолак. Като катализатор на реакцията между епокси-групите и алифатните хидроксилни групи са подходящи силните киселини на Луис. Епокси полимерите са описани по-подробно в US патент №3362922, цитиран⁶ състоянието на техниката. Подходящи полимери са описани също от Misev
10 стр. 131-144.

Полиестерите, подходящи в качеството им на полимери, реагиращи с епокси групите, са обикновено на базата на алифатни полиалкохоли и поликарбоксилни киселини.

Поликарбоксилните киселини обикновено са избрани
15 от групата на ароматните и циклоалифатните поликарбонови киселини, защото тези киселини увеличават T_g на полиестера. В частност се използват двуосновни киселини. Примерно поликарбоксилните киселини са изофталова киселина, терефталова киселина, хексахидро терефталова киселина, 2,6-нафталин
20 дикарбоксилна киселина и 4,4-оксибисбензоена киселина, както и техните анхидриди, хлориди или алкилови естери, като например диметилестера на нафталин дикарбоксилната киселина. Макар, че не се изисква, като компонент на карбоксилната киселина се използва най-малко около 50 mol%, за предпочитане най-
25 малко около 70 mol%, изофталова киселина и/или терефталова киселина.

Други подходящи ароматни циклоалифатни и/или ациклически поликарбоксилни киселини, които съгласно изобретението се използват, са например: 3,6-дихлор фталова киселина, тетра-
30 хлор фталова киселина, тетрахидро фталова киселина, хексахидро терефталова киселина, хексахлор ендометилен тетрахидро фталова киселина, фталова киселина, азелаинова киселина, себаинова киселина, декандикарбоксилна киселина, адипинова киселина, янтарна киселина, тримелитинова киселина и малеинова киселина.
35 Тези други карбоксилни киселини могат да бъдат използвани

в количество най-много до 50 mol% от общото количество на карбоксилите киселини. Могат да бъдат използвани както киселините, така и техните анхидриди, хлориди или алкил естери.

- 5 Хидроксид карбоксилати киселини и/или по желание лактони могат също да се използват като например 12-хидроксид стеаринова киселина, хидроксид пивалинова киселина и ϵ -капролактон. Монокарбоксилати киселини като например бензоена киселина, тер-бутил бензоена киселина, хексахидро бензоена
- 10 киселина и наситени алифатни монокарбоксилати киселини могат да се използват, ако се желае, в малки количества.

- Полезни полиалкохоли, в частност диоли, реагиращи с карбоксилите киселини, за да се получи полиестер, включват алифатни диоли като например етилен гликол, пропан-1,2-диол,
- 15 пропан-1,3-диол, бутан-1,2-диол, бутан-1,4-диол, бутан-1,3-диол, 2,2-диметилпропандиол-1,3 (неопентил гликол), хексан-2,5-диол, хексан-1,6-диол, 2,2-бис-(4-хидроксид-циклохексил)-пропан (хидрогениран бисфенол-А), 1,4-диметилциклохексан, диетилен гликол, дипропилен гликол и 2,2-бис(4-(2-хидроксид етокси)-
- 20 фенил)пропан, хидроксид пивалиновия естер на неопентил гликола.

- Малки количества, по-малки от около 4 тегл.%, но за предпочитане по-малки от 2 тегл.% от трифункционални алкохоли или киселини могат да се използват, за да се получат разклонени полиестери. Например полезни полиоли и поликиселини
- 25 са глицерол, хексантиол, триметилетан, триметилетан пропан, трис-(2-хидроксиетил)-изоцианурат и тримелитинова киселина.

- Тетрафункционални мономери обикновено не се използват, защото могат да предизвикат висока степен на омрежване, макар че минимални количества могат да се прилагат. Пример
- 30 за полезни полифункционални алкохоли и киселини са сорбитол, пентаеритритол и пиромелитинова киселина. Обаче за синтезирането на разклонени полиестери се предпочитат трифункционалните мономери.

- Качествата на покритието могат да се повлияят
- 35 от избора на диола. Например ако се желае добра водоустойчивост,

алкохолният компонент за предпочитане се състои най-малко от 70 mol% неопентил гликол, 1,4-диметил хексан и/или хидрогениран бисфенол-А. Капролактоните и хидроксипивалиновата киселина също са полезни, ако се цели добра водоустойчивост.

5 Възможно е също да се кополимеризират съединения, които имат аминни групи като например хексан-1,6-диамин, бутан-1,4-диамин и ϵ -капролактан. Аминната група на съедине-
то може да замести най-малко част от хидроксигрупите в него. Полиестерът, съдържащ аминни групи, постига едно нараст-
10 ване на T_g , а прахообразното покритие, получено от него подобрява качествата си. Този тип полиестери съдържа амидни връзки, които не са аминокфункционални.

Съединения, които са подходящи за взаимодействие с поликарбоксилните киселини, за да се получат желаните
15 полиестери са също моноксиди като например етиленов окис, пропиленов окис, глицидилов естер на монокарбоксилна киселина (например Cardura 10 : на Shell) или финил глицидилов етер.

Полиестерът за предпочитане съдържа от 5 тегл.% до 30 тегл.% алифатни киселини и/или алифатни алкохоли.
20 Тези съединения са например адипинова киселина, циклохексан дикарбоксилна киселина, янтарна киселина, циклохексан диметанол и хидрогениран бисфенол-А. Използването на тези мономерни може да подобри механичните качества на свързващата композиция и на прахообразните бои и покрития, които съдържат
25 тази композиция.

Полиестерите се получават по конвенционални начини чрез естерификация или преестерификация, по избор в присъст-
вието на обичайните катализатори за естерификация като например
30 дибутил калаен окис или тетрабутил титанат. Условието и съотношението COOH/OH могат да се подбират така, че да се получат крайни продукти, които имат киселинно число и/или хидроксилно число с определен обхват на стойностите.

Полиестери с карбоксилна функционалност се полу-
чават за предпочитане в серия от стъпки. При последната стъпка
35 ароматна или за предпочитане алифатна киселина се естерифицира

така, че да се получи киселиннофункционален полиестер. От състоянието на техниката е известно, че в началната стъпка терефталовата киселина започва да реагира в присъствието на излишък от диол. Реакционният продукт е главно хидроксил-
5 функционален естер. При втората или следващата стъпка киселинно функционалният естер се получава чрез реагиране по-нататък на киселината с продукта от първата стъпка.

Допълнително киселината включва сред другите изо-
фталова киселина, адипинова, суксинов анхидрид, 1,4-цикло-
10 хексан дикарбоксиллова киселина, тримелитов анхидрид. Ако се използва тримелитов анхидрид при температура от 170 до 200°C се получава полиестер с относително високо число на крайни тримелитови киселинни групи.

Полиестерът може да има кристална структура, въпреки
15 че се предпочитат аморфните полиестери. Може да се използва и смес от кристални и аморфни полиестери. Аморфните полиестери имат вискозитет обикновено в границите между 100 и 8000 dPas (измерен при 158°C по Emila). Кристалните полиестери обикновено имат по-нисък вискозитет - между 2 до 200 dPas.

20 Ако полиестерът съдържа карбоксилни реактивни групи, киселинното число се подбира така, че да може да се определи омрежващ агент в желаното количество. Киселинното число е желателно да е по-високо от 10, за предпочитане по-високо от 15. То е по-ниско от 50 и специално предпочитано,
25 съгласно изобретението, под 35.

Полиестерите с хидроксилна функционалност могат да се получат по познат, сам по себе си, начин, например чрез реагиране на кисел полиестер с еквивалентно количество от диглицидил терефталат или епихлорхидрин с кисела група.
30 Подходящи полиестери от този тип са описани в US-A-3576903.

Полиестери с фосфорно-кисела функционалност могат да се получат чрез (пре)естерификация на фосфорна киселина (естери) с един хидрокси-функционален полиестер. Друг метод за получаване на полиестери с фосфорно-кисела функционалност
35 допуска използването на P_2O_5 за реагиране с хидроксил-

функционалния полиестер.

За предпочитане е полиестерът по същество да не е аминокфункционален.

Подходящи полиестери за използване в прахообразни
5 покрития са описани например в US патенти №4147737 и №4463140, които са цитирани в състоянието на техниката.

T_g на полиестера е подбрана така, че да запази
T_g на сместа полиестер - омрежващ агент достатъчно висока
(за предпочитане над 30°C) така, че която и да е прахообразна
10 боя или свързваща композиция, приготвени от нея да са стабилни при стайна температура. Комбинацията от полиестер и омрежващ агент с по-ниска T_g може да се използва при желание за приготвяне на композиция на прахообразна боя. Обаче, за да се запази стабилността, такива бои се съхраняват при охлаждане.
15 T_g на полиестера може да бъде по-висока от 45°C, за предпочитане по-висока от 60°C. В този случай T_g обикновено е по-ниска от 90°C.

Омрежващият агент, съгласно изобретението, е с епокси-функционалност; съдържа най-малко една C₅ до C₂₆
20 алифатна верига, която е носител на епокси-функционалността. Алифатните вериги могат да бъдат линейни и разклонени. Алифатните вериги, носещи епокси-функционалността за предпочитане са линейни. Епокси-функционалният свързващ агент може да съдържа и няколко алифатни вериги, най-малко една, от
25 които носи епокси-функционалност, където веригите са свързани през естер, амид, уретан или етерна групи. Ясно е, че не е задължително всяка верига да носи епокси група. Разбира се, епокси-функционалността е по-голяма от 1.

За предпочитане е алифатната верига да съдържа
30 6 или повече, по-специално 12 или повече въглеродни атома. Предпочита се съответно алифатната верига да съдържа 22 или по-малко въглеродни атома.

Епокси кислородът, съдържащ се в омрежващия агент обикновено е повече от 1 тегл.%, за предпочитане повече
35 от 2 тегл.% и обикновено е по-малко от 20 тегл.%, практически

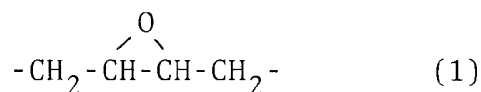
по-малко от 15 тегл.%.

Омрежващият агент за предпочитане съдържа един алифатен естер, носещ епоксидни групи. Когато омрежващият агент съдържа алифатен естер, алифатните вериги с C_5 до C_{26} на омрежващия агент са свързани чрез естерни групи. Примерно естерите обхващат метил естер на линоловата киселина, терц-бутил естер на линоленовата киселина и епоксидирано масло.

Омрежващ агент, съдържащ алифатни вериги, носещи епоксидни групи може да се получи чрез епоксидиране на ненаситени алифатни съединения. Могат да бъдат посочени етиленови ненаситени киселини, етиленови ненаситени алкохоли и етиленови ненаситени амини. Изобщо етиленовата ненаситеност (ненаситени връзки) не присъства на α , β позиция по отношение на хетероатом в ненаситеното алифатно съединение. За предпочитане е по-нататък епоксидната група да не е на β , γ позиция по отношение на хетероатом в случай, че хетероатомът е свързан с въглерода през двойна връзка. Предпочита се също етиленовите ненаситени връзки да не са взаимно свързани, когато алифатната верига има множество такива връзки. Въобще повече от 2 и за предпочитане 3 свързани въглеродни атоми да присъствуват между хетероатом и ненаситеност. Примери за подходящи ненаситени етиленови алифатни съединения са 3-метил-3-пентен-1-ол, 4-пентенова киселина, 3-пентенол, 5-хексенолова киселина, 3-хексенол, 7-деценол, 6-додеценлова киселина или хидроксипентени. Хидроксидтерпените са описани от Newman "Chemistry of Turpenes and Turpenoids", 1972 стр. 18-19. Като представители на терпените могат да се посочат ацикличните хидроксидтерпени като мирсен-8-ол, дихидролиналол, мирсен-2-ол, линалол, перол, гераниол, алфа-геранол и алфа-нерол. Подходящи са също и ненаситени мастни киселини и мастни алкохоли. Представителите на мастните киселини обхващат лауролеинова киселина, миристолеинова киселина, палмитолеинова киселина, олеинова, линолеинова, линоленова, рицинолова, гадолинова киселина и еруцинова киселина, както и ненаситени мастни киселини (C_{20} и C_{22} имат множество ненаситени връзки) от

типа на херингово или сардиново масло. Ясно е, че мастните амини и мастните алкохоли, като съответстващи на мастните киселини са с очаквано отнасяне, макар че киселините се получават по-лесно и поради това те са предпочитани.

- 5 Епокси групата за предпочитане не е крайна група. В омрежващия агент епокси групите главно са вътрешни епокси групи, както е показано във формула (1)



- 10 Макар че не се изисква, омрежващият агент обикновено съдържа повече от една алифатна верига, като може да има повече вериги, носещи поне една епокси група. Ненаситените мастни киселини с множество ненаситености чрез поли епоксидиране могат да бъдат използвани например като алкил естер,
- 15 като алкилът е например метил, етил, пропил, циклохексил или 2-етилхексил.

- Като първо условие при омрежващия агент е средната му функционалност да е обикновено по-висока от 1,2 , за предпочитане по-висока от 1,7 , практически по-висока от 2.
- 20 Основно средната функционалност е под 8. Примери за подходящи омрежващи агенти са епоксидираните ненаситени растителни масла, масла с животински или морски произход или съответстващите епоксидирани ненаситени мастни киселини, които са изцяло или частично естерифицирани с полиалкохоли. Омрежващите
- 25 агенти могат да включват например, епоксидирано масло и/или естествени, природни масла, които съдържат епокси групи. В мастните вериги с природен произход, етиленовата ненаситеност е обикновено отместена със седем $-\text{CH}_2-$ групи от карбонилната група. Оставащите двойни връзки, които не са задържителни,
- 30 на частично епоксидираните мастни киселини могат да бъдат отнесени спрямо хидрогенирането и/или последващото епоксидиране.

 Мастна верига означава алифатната верига на една мастна киселина или съответстващите ѝ мастен алкохол и мастен амин.

- 35 Примери за подходящи омрежващи агенти са епоксидирани

масла, като сред тези масла са ленено масло, соево, шафраново, ойтициково, кимионово, рапично, рициново, дехидрирано рициново масло, памучено масло, дървесно масло, вернониевое масло, слънчогледово, фъстъчено, маслиново, соево от листата, царевич-
5 но масло; масло от риби като например херингово и сардиново масло и ациклични терпенови масла. Епоксидираното масло е за предпочитане епоксидирано соево и/или епоксидирано ленено масло.

Растителните масла и епоксидирането им са описани
10 в "Surface Coatings" том I, стр. 20-38, 1983, комбинирано с по-горе цитираното позоваване на Misev.

Епоксидираните съставки съдържат диестери, триестери и олиго-естери на полиалкохоли като: глицерол, триметилпропан, пентаеритрол, дипентаеритрол и ненаситени мастни
15 киселини. Тънкомаслени мастни киселини, също и мастни киселини от споменатите по-горе ненаситени масла могат да се използват в качеството им на мастна киселина.

С предимство могат да бъдат използвани преестерифицирани мастни киселини от споменатите масла с моноалкохол,
20 ако омрежващият агент се предпочита с една относително ниска функционалност. Моноалкохолите са обикновено етанол, бутанол и хексанол.

Подходящ омрежващ агент може също да бъде получен например от алкохоли, които съдържат епокси група, естерифицирани с карбоксилни киселини, съдържащи една или повече
25 карбоксилни групи. Като илюстрация на такъв подходящ омрежващ агент е триестерът на тримелитовата киселина и 3,4-епокси хексанола или на епоксидирания ненаситен мастен алкохол, например алкохолът, еквивалентен (съответсвуващ) на мастната
30 киселина, която може да бъде използвана.

Допълнително омрежващите агенти съдържат епоксидирани мастни борати. Тези омрежващи агенти могат да се получат като мастните алкохоли първо реагират с H_3BO_3 или BH_3 и след това реакционният продукт се подложи на епоксидиране по
35 познат начин.

Други подходящи омрежващи агенти могат да бъдат приготвени чрез естерифициране на ненаситени мастни алкохоли с фосфорна киселина или чрез реагиране с P_2O_5 . Друг метод съдържа преестерификация на мастния алкохол с триметилфосфат.

- 5 Алифатните фосфатно-функционални омрежващи агенти се получават по аналогичен начин. Например те могат да бъдат получени чрез реагиране на фосфорна киселина с мастен алкохол. Ненаситените връзки в мастната верига съответно се епоксидират по познат начин. Омрежващите агенти, съдържащи фосфор имат
- 10 положително влияние върху цвета на покритието. Този положителен ефект се изразява в намаляване ако не пълно предпазване от обезцветяване при реакциите съпътстващи сушенето и/или изпичането.

- И други подходящи омрежващи агенти могат да се
- 15 получат, например чрез реагиране на мастни киселини или мастни амини с полиглицидилови полимери като например триглицидилизоцианурат или диглицидил терефталат с последващо епоксидиране на етиленовите ненаситени връзки по подходящ начин.

- 20 По-нататък подходящи омрежващи агенти могат да бъдат получени чрез преестерификация на мастни алкохоли с диметил карбонат или чрез реакция на фосген с мастни алкохоли до получаване на мастни карбонати. След това мастните карбонати се епоксидират по познат начин.

- 25 Подходящи омрежващи агенти са също например тие естерите на епоксидирани мастни киселини и политиоли.

- Други примери за омрежващи агенти включват мастни амиди, мастни уретани или мастни карбамидни производни, съдържащи епоксидни групи. Тези омрежващи агенти са полезни,
- 30 защото свързващата композиция, която ги съдържа, има по-висока T_g , отколкото тази, съдържаща съизмеримо количество от епоксидирано масло. Присъствието на амидни връзки повишава T_g , а по-високата T_g означава по-висока стабилност.

- Мастните амиди могат да бъдат получени обикновено
- 35 чрез реагиране на ненаситени мастни киселини с ди-, три- или

полиамини. Като примери за подходящи амини са 1,6-хексан
диамин, 1,4-циклохексан диметил амин, изофурон диамин, 1,4-
диамино бутан и 1,5-диамино-2-етил-амино пентан сред другите
амини. Ненаситените мастни амиди след това могат да бъдат
5 епоксидирани по подходящ начин. Друг метод за получаване
на подходящи мастни амиди обхваща реагиране на мастни амини
с поликиселини като например, терефталова киселина, изофта-
лова киселина, тримелитова киселина или 1,4-циклохексан
дикарбоксиллова киселина. Ненаситените мастни амиди след
10 това се епоксидират съответно по познат начин. Един друг
метод за получаване на епоксидирани мастни амиди е чрез
директно амидиране на епоксидирани масла. Това може да бъде
осъществено чрез реакция на полиамини с епоксидирано масло,
както е описано в J. Am. Oil Chemists Soc. 70, №5, 1993,
15 стр. 457-460.

Мастните уретани могат да се получат чрез реагиране
на ненаситени мастни алкохоли с ди-, три- или полиизоцианати
и епоксидиране на ненаситените мастни вериги.

Мастните карбамидни производни могат да се получат
20 чрез реагиране на ненаситени мастни амини с ди-, три- или
полиизоцианати и епоксидиране на мастните вериги. Могат
да бъдат използвани определено количество полиизоцианати.
Сред тях са много подходящи хексаметилен диизоцианат или
неговият тример, изофурон диизоцианат (IPDI) или неговия тример,
25 дициклохексан метан диизоцианат и тетраметил ксилен диизо-
цианат (TMXDI).

В един втори вариант на изобретението модифицирани
епоксидирани масла или епоксидирани алкидни полимери могат
да бъдат използвани като омрежващ агент.

30 Съгласно този втори вариант средното ниво на функци-
оналността може да бъде много по-висока от тази при първия
вариант. Епокси-функционалността при втория вариант е обикно-
вено по-висока от 1,5 , благоприятно по-голяма от 2,1 и
за предпочитане повече от 3, а може да бъде и по-висока
35 от 5. Функционалността е обикновено по-ниска от 50 и за

предпочитане по-ниска от 40.

Маслата могат да бъдат модифицирани например с моно- и/или полифункционални епоксид-реактивни съединения. Примери за такива съединения са тези, съдържащи анхидридни
5 групи, съдържащи аминни групи или бисфеноли. Тези епоксид-реактивни съединения са представени от фталовата киселина, изофталовата киселина, пара-тетра бутил бензоената киселина, терефталовата киселина, бензоената и адипиновата киселини, фталовия анхидрид, хексахидро фталовия анхидрид, тетрахидро
10 фталовия анхидрид, янтарния анхидрид, комбинацията от тези анхидриди, диамино бутана, диамино хексана и бисфенол-А.

Друга подходяща модификация включва уретанизация на маслото, съдържащо например хидроксилна група. Например
рициново масло с моно- или диизоцианати, след което олигомер
15 масло-уретаните се епоксидират по съответен начин.

Други подходящо модифицирани омрежващи агенти са например епоксидирани масло-полиуретани. Те се получават
при реагиране на полиизоцианати с частично естерифицирани
полиоли, описани в J. of Coatings Techn., 64, №815, стр.61-64,
20 1992. Тези масла могат да се епоксидират по познатите методи.

При втория вариант омрежващият агент може да съдържа епоксидиран алкиден полимер. Епоксидираният алкиден полимер може да се получи чрез преестерификация на епоксидирани масла с известни съединения, като например полиоли
25 и полиалкил естери. Алкидни полимери са описани, например в Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, I, 644-679, 1985, разкритието на които е включено в справката. Възможно е също алкидният полимер, съдържащ ненаситени али-
фатни вериги (основно на мастни киселини) да се епоксидира
30 например с пероцетна киселина.

Предпочита се продуктите да се получат чрез едно-степенна или двустепенна преестерификация на епоксидирани масла със смес от полиалкохоли и ди- или полиалкил естери на ди- или поликарбонови киселини. Например, метил естер
35 на 4-хексеновата киселина първо може да бъде епоксидиран,

след което епоксидираният продукт се преестерифицира с еквивалентно количество от триметилпропан, дестилира се метанол. След това, триметилпропановият естер на 4,5-епокси хексановата киселина може да бъде по-нататък естерифициран с диметил терефталова киселина, като се дестилира метанол. Като резултат се получава епоксидиран алкид полимер. По аналогичен начин епоксидирано масло може да се преестерифицира например с пентаеритритол и след това или едновременно с диметил адипат.

10 Може да бъде използвана смес от описаните омрежващи агенти с комбиниране по избрани съотношения. Съотношението зависи от желаното приложение.

Епокси-функционалният свързващ агент, за да функционира като такъв, реагира по време на сушенето най-малко в съществена степен. Изобщо, реакцията трябва да бъде такава, че механичните и/или химическите устойчиви качества на изсушеното покритие да се получат докато трае нагряването, при което епокси-функционалният свързващ агент и полимерът реагират помежду си. В тази връзка и обратно на PVC прахообразните бои, свързващият агент съгласно изобретението, например епоксидираните масла, не играят ролята на пластификатори и стабилизатори.

В зависимост от желаната цел и приложение, описаните по-горе свързващи агенти могат също да бъдат използвани в комбинация с други свързващи агенти. Свързващи агенти, съдържащи епокси групи, като например триглицидил изоцианурат, полибисфенол-А-епоксид (например различни варианти на Epikote^R) могат да се използват в комбинация със свързващите агенти, описани по-горе. Друг клас свързващи агенти, които могат да се използват в такава комбинация са съединенията, съдържащи (блокирани) изоцианатни групи, като например капролактан (блокиран) изофурон диизоцианат тример. Един друг клас от комбиниращи се омрежващи агенти обхваща β -хидроксиалкил амидни групи (например Primid XL522 на Rohm and Haas). Поли-функционалните оксазолини могат също да се използват в

комбинация с епокси функционалните омрежващи агенти, които съдържат най-малко една алифатна верига с епокси функционалност.

По отношение количеството на другите омрежващи
5 агенти, количеството на епокси-функционалният омрежващ агент, състоящ се най-малко от една алифатна верига, носеща епокси функционалността, е за предпочитане такава, че повече от 20% от омрежването да се получава от този агент. Още по-предпочитано е омрежването да е повече от 35%, в частност
10 повече от 50%, като то се дължи на омрежващия агент, описан преди, съдържащ алифатни вериги.

Въпреки че омрежващият агент, съгласно изобретението, може да се използва в комбинация с други омрежващи агенти, за предпочитане е омрежващият агент, съдържащ
15 алифатни вериги да се използва като основен агент, дори за предпочитане е да се използва по същество самостоятелно.

Получаване на свързващата композиция и прахообразната боя, които са обекти на настоящото изобретение, както и субстанцията, получена при нагряването на боята. Свързващата композиция по същество се определя като полимерната
20 част на прахообразната боя.

Прахообразната боя съдържа свързващата композиция съгласно изобретението, за предпочитане включва и малко, но ефективно количество от катализатор на реакцията при
25 нагряване между полимера, способен да реагира с епокси групите и омрежващия агент, който съдържа епокси групи в алифатната си верига.

Свързващата композиция съгласно настоящото изобретение може при желание да бъде получена като еднофазна
30 система. В еднофазната система голяма част или цялата част на полимера и почти цялата част от омрежващия агент, съдържащ епоксидирана алифатна верига, се смесват за предпочитане в хомогенна смес. Такава хомогенна еднофазна смес е изгодна, тъй като липсват значителни количества от течни компоненти,
35 които следва да се отстранят, докато се получава прахообраз-

ната боя от сместа.

Еднофазната свързваща композиция може да бъде получена чрез смесване на омрежващия агент с полимера при температура над 70°C , за да се формира хомогенна смес,
5 последвано от охлаждане, разтрошаване и смилане до желаната големина на частиците, за да се постигне достатъчно химически хомогенни прахообразни частици. Смесването може да се извърши в екструдер или смесител.

Въпреки че свързващата композиция може да бъде
10 получена и по други методи, за предпочитане е да се получи чрез смесване на полимера и омрежващия агент в статичен смесител при висока температура за кратко време. Високата температура може да бъде над 150°C , а краткият период от време може да бъде от порядъка на секунди, като например
15 20 секунди. За предпочитане е статичен смесител, защото ниско-вискозните материали, като немодифицираните епоксидирани масла лесно се смесват с полимера. Продуктът след това се охлажда, натрошава и смила до желаната големина на частиците.

20 Основно се препоръчва големина на частиците от порядъка на $0,5\mu\text{m}$ до около $15\mu\text{m}$. Големината на частиците може да бъде от $1\mu\text{m}$ до $12\mu\text{m}$, средно около 5 до $6\mu\text{m}$. Обикновено около 80% от частиците са по-големи от $1\mu\text{m}$, но трябва да бъде отбелязано, че размерът не е критичен.

25 Прахообразната боя след това може да бъде приготвена чрез смесване на свързващата композиция с катализатор и по избор пигмент, обикновено пълнители и други добавки и по избор допълнителни вулканизиращи средства за температура над температурата на топене на свързващата композиция.

30 Освен използването на еднофазна свързваща композиция, отделните компоненти на композицията могат също да се смесват с други компоненти на прахообразната боя по време на получаването на боята. При такова смесване омрежващият агент, който обикновено е течност при $20-40^{\circ}\text{C}$ може
35 да бъде добавен посредством дозираща помпа към екструдер,

където се екструдират полимерът. Смесването се извършва над температурата на топене на полимера. Омрежващият агент също може да бъде включен към пигмента или пълнителя и след това да се смеси с полимера (способен да реагира с епоксидните групи) в екструдера.

Катализаторът и добавките могат също да бъдат добавени или към полимера, или към омрежващия агент.

Катализаторът и/или вулканизиращият агент могат също да бъдат добавени чрез екструзия по време на получаването на прахообразната боя, заедно с пигментите и пълнителите.

Катализаторът и добавките могат, по желание, да бъдат прилагани под формата на мастърбач. Този мастърбач може да бъде смесен с полимер, който е способен да реагира с епоксидните групи в свързващата композиция или с друг неактивен полимер, с катализатора или по избор с част от добавките.

След това, различните компоненти могат да се смесят чрез екструдер или смесител при температура между, примерно, около 70°C и около 150°C. Основно смесването се провежда при температури над или около температурата на топене на свързващата композиция. В зависимост от използваната температура и използвания катализатор, може да се окаже необходимо смесването и охлаждането да се проведат за кратко време. Средно времето за престой в смесителните устройства е за предпочитане по-малко от половината от времето за желиране на системата при температурата на смесването.

В един предпочитан вариант на изобретението прахообразната боя се получава от двукомпонентна система, при което първият компонент се състои основно от цялата или от по-голямата част на полимера (i) и на омрежващия агент (ii); вторият компонент се състои основно от полимера (i) или от друг полимер и катализатор за свързваща реакция между полимера (i) и омрежващия агент (ii) - мастърбач.

В случай, че полимерът от мастърбача не е същият, както в първия компонент, той може да бъде или полимер,

който реагира с омрежващия агент или по същество nereактивен полимер. Единият или и двата компонента могат да съдържат обичайните добавки, както е описано по-долу, по-специално стабилизатори или допълнителни омрежващи (вулканизиращи) агенти. Първият компонент, както се дефинира тук е обикновено "еднофазен компонент", както бе дефинирано по-горе.

Привлекателна е също употребата на смес от кристален полиестер в количество 20 до 50 тегл.% по отношение на омрежващия агент като първи компонент. Такъв мастърбач може да се използва в смес с друг полимер, при което да бъде от 30 до 70 тегл.% от свързващата композиция. Другият полимер може да съдържа катализатор или катализаторът може да се добави отделно.

При желание времето за хомогенизация на свързващата композиция или прахообразната боя може да бъде подбрано така, че да има няколко степени на реакция между полимера и омрежващия агент. Една степен на пререагиране между полимера и омрежващия агент може да намали реакционното време, необходимо за омрежване (вулканизиране) на прахообразната боя и с това да надхвърли температурата на встъкляване на боята.

Реакцията между полимера и омрежващия агент в крайното покритие ще се извърши основно в присъствието на ефективно количество катализатор. В подходящи случаи е полезно да се използва и допълнителен омрежващ (вулканизиращ) агент. При свързващата композиция съгласно изобретението, желаното време за свързване може да се избере лесно чрез регулиране на количествата и характера на катализатора и/или омрежващия (вулканизиращия) агент. Важността на описаното съотношение между полимера и омрежващия агент и на количеството на катализатора е изяснено от Misev, стр. 174-223, цитирано в литературата, дадена за състоянието на техниката.

Прахообразната боя е с големина на частиците по-малка от 90 до 100 микрона и обикновено средният размер е

около 50 микрона, макар че може да се използва и големина от 20 микрона.

Получаването на прахообразни бои и химическите реакции, които протичат при изпичането на покритието основно са описани от Misev, стр. 44-45, 148, 225 до 226, цитирано в литературата, дадена по-горе.

При прахообразната боя съгласно изобретението е възможно да се реализира нагриване например при 150°C за време от 10 минути. При желание е възможно да се нагрива при 200°C за 20 мин. Количеството на катализатора, който е подходящ за реакцията, трябва да се подбере така, че да се получи желаното омрежване и течливост при температури и време например за 20 до 30 мин. при 150°C, или от 10 до 15 мин. при 180°C, до 5 - 10 мин. при 200°C.

Полимерът, способен да реагира с епоксидните групи, омрежващият агент, количеството на катализатора, ако е необходим и количеството на допълнителния омрежвач (вулканизиращ) агент, ако има такъв, се подбират така, че реакцията на свързването по същество да приключи в рамките на 30 мин. при 200°C.

Следователно изобретението също се отнася до метод за получаване на цялото или част от покритието чрез използване на прахообразен слой от вещество, в което (а) полимерът, способен да реагира с епоксидните групи (i), омрежващият агент (ii), по избор едно количество от катализатор и по избор количество от допълнителен свързващ (вулканизиращ) агент са подбрани така, че реакцията на свързването по същество да се извърши за 30 минути при 200°C; (б) загряване на покритието така, че то да се нагрива достатъчно време при температурата, подходяща да се получи покритието (с), където количеството на епоксидния функционален омрежвач агент (ii) е такова, че повече от 20% от омрежването да се получава от този омрежвач агент.

Катализаторите и вулканизиращите агенти, познати от състоянието на техниката за епоксидни - киселинни, епоксидни -

епокси, епокси - хидрокси и епокси - анхидридни реакции могат да бъдат прилагани при прахообразните композиции за покрития, основаващи се на настоящата свързваща композиция. Катализаторите обикновено съдържат третични аминни групи
5 или други основни нуклеофилни групи.

Могат принципно да бъдат приложени за една епоксикиселинна реакция релевантни катализатори, изброени в - Madec et al. "Kinetics and Mechanisms of Polyesterification", Advances in Polymer Science, 182 - 187 (1985), цитирано
10 в състоянието на техниката.

Трябва да се отбележи, че алифатният тип на епокси групите на омрежващия агент, съгласно изобретението, е един от най-малко реактивните епокси групи. Затова е важно да се използва достатъчно количество от катализатор, за да
15 се получи бързо реагираща прахообразна боя.

Примери за подходящи класове катализатори са: N-диалкиламин пиридини, третични амини, производни на имидазола, гуанидини и цикло-аминни вещества. При необходимост катализаторът може да е блокиран. По-специално като примери
20 за катализатори могат да се посочат N-диметиламино пиридин, бензотриазол, триетиламин или трифениламин, 4,5-дифенил имидазол, 1-етил имидазол, 2-метил имидазол, 4-метил имидазол, етил имидазол карбоксилат, 5,6-диметил бензимидазол, 1-бензил имидазол, имидазол или 1,1-карбонил диимидазол, тетраметил гуанидин (TMG), изоцианат-TMG продукти като например изофуран
25 диизоцианат-ди-тетраметил гуанидин, толунат-НДТ-тетраметил гуанидин или TMXDI-ди-TMG, ацетил-TMG, 2-фенил-1,1,3,3-тетраметилгуанидин, 1,5-дiazобицикло(4,3,0) нон-5-ен и 1,5,7-триазобицикло(4,4,0) дец-5-ен. Други катализатори обхващат тетраалкил фосфобромид, тетрабутил амониев флуорид, цетил
30 триетил амониев бромид, бензотриазол и литиеви съединения. От литиевите съединения са подходящи литиевите алканолати като литиев бутанолат, литиев триазол, литиев имидазол и литиев хидроксид.

Тетраметил гуанидинът с други съединения, производните на имидазола като 1-бензил имидазол или 4,5-дифенил
35

имидазол и литиевите съединения се използват като катализатори за предпочитане, защото покритията се получават с добри цветови качества и добро съпротивление на прегряване.

За епокси-анхидридните реакции няма катализатор, който специално да бъде препоръчан. Но все пак благоприятно е да се използват азот-съдържащи катализатори, които са описани по-горе.

За епокси-хидроксидни реакции могат да се използват като катализатор киселините на Луис. Също така като допълнителен омрежващ (вулканизиращ) агент може да се използва например един полианхидрид. Примерно това са производните на тримелитовия анхидрид или кополимери на стирен-малеиновия анхидрид. Прахообразните бои, съдържащи свързваща композиция на база например хидроксил полиестер, епоксидирано масло и допълнителен агент (вулканизиращ) полианхидрид могат да се направят чрез смесването на полиестера и епоксидираното масло като еднофазна система. Анхидридният вулканизиращ агент може да се добави, докато се произвежда прахообразната боя.

За епокси-епоксидни реакции може да се използва киселината на Луис като катализатор, въпреки че обикновено е задължително добавянето на вулканизиращ агент. Познатите агенти могат да се използват в качеството им на допълнителен омрежващ агент. Това са например полианхидриди, дициано диамиди, дикарбоксилска киселина, хидразиди и полифеноли. За предпочитане е да се използват заместени дициано диамиди, заместени амини (като например метилен дианилин, 2-фенил-2-имидазолин естер на пиромелитина или на тримелитиновата киселина), полифеноли и анхидриди (за предпочитане полимерни анхидриди, като например етилен гликол бистримелитат).

Количеството на катализатора е обикновено между 0,05 и 2 тегл.%, за предпочитане между 0,1 и 1,5 тегл.% по отношение на свързващата композиция.

Количеството на допълнителния омрежващ (вулканизиращ) агент, ако се използва, е обикновено между 1 и

15 тегл.% по отношение на свързващата композиция, за предпочитане между 3 и 10 тегл.%.

Разбира се, всички познати добавки могат да бъдат използвани, при желание, в прахообразната боя съгласно изобретението. Например такива като пигменти, пълнители, обезвъздушаващи агенти, агенти за течливост и стабилизатори. Пигментите включват неорганични пигменти като титанов двуокис, цинков сулфид, железен окис и хромов окис; също и органични пигменти като например азо-съединения. Пълнителите обхващат

10 метални окиси, силикати, карбонати и сулфати.

Добавките обхващат и стабилизатори, като първични и/или вторични антиоксиданти, ултравиолетови (UV) стабилизатори като например хинони, фенолни компаунди, фосфонати, фосфити, тиоетери, светостабилизиращи амини, които могат да се използват. За да се получи прахообразно покритие, което има добра стабилност при нагряването, се препоръчва прилагането

15 на първични антиоксиданти. При това прахообразната боя за предпочитане следва да включва едно ефективно количество на стабилизатор, което обикновено е в границите на 0,1 до

20 2 тегл.% по отношение на свързващата композиция. Стабилизаторите са добре познати, като няколко от тях са посочени в примерите.

Обезвъздушаващите агенти се илюстрират от бензоевата смола или от циклохексан диметанол бисбензоата. Аген-

25 тите за течливост обхващат сред другите по-специално полиалкил акрилати, флуорохидрокарбони и силиконови масла. Други добавки включват съединения, които се използват, за да подобрят трибо устойчивостта. Например третични амини.

Прахообразните бои съгласно изобретението могат да се прилагат по познат начин, например чрез електростатично

30 впръскване на прахообразната субстанция върху основата, загряване на покритието така, че да се нагрява за определено време при подходяща температура. Покритието може да се нагрява например в газова пещ, електрическа пещ или в приспособ-

35 ления с инфрачервено излъчване.

Покритията от прахообразни бои, съставени от полиестер и омрежващ агент на основата на алифатна верига (свързваща композиция съгласно изобретението) обикновено има по-добра устойчивост срещу пожълтяване, отколкото съот-
5 ветно покритие, в което омрежващият агент е бисфенол-А епокси полимер. Освен това е известно, че при епоксидираните масла не се очаква токсикологичност.

Промисленото приложение на термореактивните покрития от прахообразни бои е описано основно от Misev...
10 стр. 141 - 173, 1991.

Композицията съгласно настоящото изобретение може да се приложи в прахообразни бои за покрития върху метал, дърво, полимери. Примерите разкриват основното й приложение за промишлени покрития, покрития за машини и
15 апарати, за варели, за домашни и други малки приспособления. Освен това покритията са подходящи за автомобилната индустрия, за покритие на екстериорни или интериорни части на превозните средства, например на колите.

Изобретението е по-подробно^{описано} в следващите примери, които не го ограничават.
20

Примери за изпълнение на изобретението

Примерите показват, че епоксидираните масла или модифицираните епоксидирани масла са отлични омрежващи агенти в свързващи композиции за прахообразни бои. Както
25 ще се изясни от примерите, различни полимери, способни да реагират с епокси групите, са използвани, като те включват полиестери с киселинни групи, полиакрилат с киселинни групи бисфенол-А-(основа) полиетер с епокси групи, полиестер с хидроксилни групи, както и полиестер с фосфатно-киселинни
30 групи. Омрежващият агент също се комбинира с полиизоцианати, TGIC и бисфенол-А-епокси полимер, като се получава подходяща композиция. Примерите показват, че един епокси-функционален омрежващ агент, състоящ се от най-малко една епоксидирана алифатна верига, може да се използва както със
35 специално приспособени полимери, така и с познатите полимери

за прахообразни бои.

Освен ако не е уговорено друго, приготвянето на прахообразните бои в примерите, съдържащи свързващи композиции, включва охлаждане на екструдиранията с пигментите свързваща композиция, раздробяване на охладения продукт и смилане на раздробения продукт до получаването на прахообразни частици, подходящи за електростатично подаване (пръскане) към една метална основа. Ако не е посочено друго, приложението бе направено върху стоманен Q панел S 46, който бе оцветен в кафяво от едната страна. Размерите са 0,8 x 102 x 152 mm.

В таблиците, ако не е отбелязано друго, времето е в минути ('). Повечето от изпитанията са описани от Misev, стр. 284 - 303.

Получаване на полиестерна смола №1. В реактор от 3 литра, снабден с термометър, бъркалка и дестилатор се поставят 1,39 тегловни части от триметилпропан, 55,3 тегл. части от терефталова киселина, 37,0 тегл. части от неопентил гликол, 0,05 тегл.% дибутилкалаен окис и 0,05 тегл.% тринонил фосфат.

Докато реакционната смес се разбърква, над нея се подава струя от азот, след което температурата се повишава до 170°C като се отделя вода. Температурата продължава да нараства до достигане максимум до 245°C, като водата се дестилира и отделя. Реакцията продължава до получаване на полиестер с киселинно число по-ниско от 12 mg KOH/g.

След това, във втория етап, към реактора се добавя изофталова киселина (6,31 тегл. части), като естерификацията по-нататък продължава, като се получава полимер (полиестерна смола №1) с киселинно число 25,7. Последната част на втория етап завършва при намалено налягане.

Полученият полимер е със следните характеристики:

- киселинно число: 26 mg KOH/g;
- функционалност: 2,75;
- вискозитет: 1800 dPas (по Emila при 158°C).

- температура на встъкляване (T_g): 71°C .

Теоретичната - COOH функционалност е определена на основата на количеството на трифункционалния мономер и теоретичното молекулно тегло.

5 Получаване на полиестерна смола №2.

Описаната по-горе процедура се повтаря, като използваните количества са следните: 1,43 тегл. части от триметилпол пропан, 53,04 тегл. части от терефталова киселина, 36,71 тегл. части от неопентил гликол и 8,83 тегл. части от изофталова киселина.

Характерните свойства на получения полимер са:

- киселинно число: 24 mg KOH/g;
- функционалност: 3,0;
- вискозитет: 3700 dPas (по Emila при 158°C);
- 15 - T_g : 73°C .

Получаване на полиестерна смола №3.

Описаната по-горе процедура се повтаря, с изключение на количествата, които са използвани: 1,95 тегл. части от триметилпол пропан, 55,15 тегл. части от терефталова киселина, 36,61 тегл. части от неопентил гликол и 6,25 тегл. части изофталова киселина.

Характерните свойства на получения полимер са:

- киселинно число: 23 mg KOH/g;
- функционалност: 3,25;
- 25 - вискозитет: 6400 dPas;
- T_g : 73°C .

Получаване на полиакрилатна смола №1.

Толуол - 31,59 тегл. части се поставя в реактор, снабден с термометър, бъркалка, подаване на инертен газ и ректификационен кондензатор.

52,12 тегл. части от метил метакрилат, 7,83 тегл. части от бутил акрилат, 3,22 тегл. части от акрилова киселина и 5,05 тегл. части от Luperox 575^R се разбъркват 3 часа и сместа се добавя към 31,59 тегл. части толуол в ректификатор.

35 След добавяне на мономерната смес, реакционната

смес се разбърква 2 часа, след което се добавят 0,19 тегл. части от Luperox 575^R.

Разбъркването продължава още два часа, след което летливите компоненти се отделят чрез вакуум дестилация.

5 Максималната температура е 160°C.

Течният полимер се излива и охлажда. Качествата на получения полимер са следните:

- киселинно число: 39 mg KOH/g;
- вискозитет: 405 dPas;
- 10 - Tg: 58°C.

Получаване на омрежващ агент №1.

1500 тегловни части на смес от дестилирани олеинови киселини, 250 тегл. части от триметилпропан и 200 тегл. части ксилол се поставят в един реактор от 3 литра, снабден с бъркалка, захранване с инертен газ, термометър и ректификационен кондензатор с азеотропен воден сепаратор.

Водата се отстранява, докато температурата постепенно нарастне до 240°C в ректификационните условия. Веднага, след като киселинното число падне под 10 mg KOH/g, се добавя 0,1 тегл. части от дибутилкалаен окис (DBTO). При киселинно число ≤ 5 започва да се прилага дестилация, чрез която се отделя ксилена.

Получава се светло кафява, ниско вискозна течност с киселинно число по-малко или равно на 5 mg KOH/g.

25 Полученото масло се епоксидира по следния начин: Разтвор на натриев ацетат (10,0 g) в пероцетна киселина (107 g на 32% разтвор) се добавя капка по капка към разтвор на триметилпропан (TMP) триолеат (100,0 g; 0,109 mol) в CHCl₃ (100,0 g). Температурата се поддържа между 45 и 50°C чрез слабо охлаждане. След изкапването сместа се разбърква 5 часа при температура приблизително 45 - 50°C. След охлаждане, CHCl₃ се изпарява и епоксидираното масло се смесва с толуол. След измиване с 5% NaHCO₃ разтвор с вода, органичната фаза се изсушава с магнезиев сулфат. След изпаряване 35 във въртящ се изпарител (приблизително 5 mbar, 40°C) се

получава практически безцветен продукт.

Полученият продукт има епокси еквивалентно тегло от 372 гр., епокси функционалност 2,7 и процентно съдържание на кислород (%O) от 4,3%.

5 Пример I

Получаване на прахообразна боя.

181,7 тегл. части от полиестерна смола 1 се подава в екструдер тип IKA - Hochleistungslaborknetter HKD - T 0,6 при 120°C. След като полимерът се разтопи напълно, се диспергира
10 титанов двуокис - бял пигмент (100 тегл. части, тип KRONOS2160™) в полимера.

След това се прибавят и смесват с полимера 3 тегл. части агент за течливост (например ResiflowPV™ на Worlée), 1,5 тегл. части бензоин (аериращ, обезгазващ агент) и 1 тегл.
15 част стабилизатор (например Irganox на Ciba Geigy).

След това се добавя епоксидирано ленено масло (по-нататък ще се нарича "ELD") с функционалност между 6 и 8, епокси еквивалентно тегло от 180 гр. и %O = 8,9 (напр. Lankroflex^R на Harcross Chemicals), последвано от 1 тегл.
20 част от тетраметил гуанидин (TMG на Janssen Chimica).

Полученият продукт се охлажда, раздробява, пулверизира и пресява до големина на частиците максимум 90 микрона.

Прахообразната боя се нанася електростатично върху една метална основа, като полученото покритие се нагрява
25 за 10 мин. при 200°C.

Пример II

Получаване на прахообразна боя.

Условията са същите както при пример 1 с изключение на това, че се използват 176,5 тегл. части от полиестерната смола,
30 23,5 тегл. части от епоксидирано соево масло (вместо лененото масло, по-нататък в някои случаи ще се отбелязва като "ESO") с функционалност 4-5, (например EdenolD82^R на Henkel); епокси еквивалентно тегло 240 гр. и %O = 6,7.

Показателите на покритието, получено от прахообразните бои, съгласно примери I и II са дадени в Таблица 1.
35

Таблица 1

		Пример:	
Показатели		I	II
5	-----		
	1) Устойчивост на удар	160 i.p	160 i.p
	2) ESR	> 8	> 8
	3) Адхезия	Gto	Gto
	4) Време за желиране при 200°C	35 s	63 s
10	Температура на встъкляване, Tg	47°C	37°C
	5) Устойчивост на ацетон	>100	>100
	6) Блясък, 20°	61	67
	60°	89	85
	7) Тест на прегряване		
15	- 1 час при 200°C начало в, 10 мин.		
	200°C	1,6	0,3
	- прегряване в, 1 час 200°C	2,9	1,7
	- делта E	1,3	1,4

20	1) реверсивен тест на удар на устойчивост по ASTM-2794/69.		
	Ударната устойчивост обикновено се дава с инч x паунд (i.p). Ако при 160 i.p не се забелязват пукнатини върху покритието, това се отбелязва като 160 i.p. Ударната устойчивост при 160 i.p е еквивалентна на 1,84 m.kg.		
25	2) Бавна пенетрация по Erichsen - ISO 1520 / DIN 53156.		
	3) Адхезия при зашриховане по ISO 2409 / DIN 5315.		
	4) DIN 55990, част B		
	5) Устойчивост на ацетон при двойно триене		
	6) ASTM D 523/70.		
30	7) Тест за прегряване - тестовата плоскост се нагрява при 200 °C за 1 час. Пожълтяването (в) се измерва, също и общото обезцветяване (делта E).		

Както се вижда от примера, прахообразната боя съгласно изобретението показва отлични качества.

Примери от III до VII

Прахообразните бои се получават по аналогичен на пример I и пример II начин. Съставите на тези бои са показани в Таблица 2.

5 Свойствата (характеристиките) на топлинно обработените слоеве от тези бои са показани в Таблица 3. Топлинната обработка на покритието беше извършена при нагряване на прахообразните покрития при 200°C за период от време, показано също в таблица 3.

10 Таблица 2

		Примери:				
		III	IV	V	VI	VII
15	Полиестерна смола 1	178,3	-	-	-	-
	Полиестерна смола 2	-	178,3	178,3	-	-
	Полиестерна смола 3	-	-	-	169	-
	Полиакрилат	-	-	-	-	500
	1) Верониево масло	21,7	-	-	-	-
20	2) Flexol ^R	-	21,3	-	-	-
	3) Edenol D82 ^R	-	-	21,3	-	100
	Омрежващ агент 1	-	-	-	31	-
	TiO ₂ 2160 ^R	100	100	100	100	300
	Resiflow PV5 ^R	3	3	3	3	9
25	Бензоин	1,5	1,5	1,5	1,5	2,5
	Тетраметил гуанидин	1	1	1	1	5
	Irganox 1010 ^R	1	1	1	1	6

- 1) Масло Верония - напълно епоксидирано, функционалност 5-7;
 30 e.e.w = 200; %O = 8,0
 2) епоксидирано ленено масло (Flexol^R е с пластификатор LOE от Union Carbide (ELO)
 3) епоксидирано соево масло от Henkel (ESO).

Таблица 3

Примери:					
	III	IV	V	VI	VII
5	-----				
Време за топлинна обработка	15'	10'	10'	15'	15'
1) Устойчивост на удар	160ip	160ip	160ip	160ip	160ip / пукнатини
2)	>8	>8	>8	>8	>8
3) Адхезия	Gto	Gto	Gto	Gto	не е определена
10 4) Време за желиране при 200°С	48 s	42 s	49 s	95 s	55 s
- Tg (°С) на встъкляване	42	43	42	не е определена	не е определена
5) Устойчивост на ацетон	>100	>100	>100	>100	>100
6) Блясък, 20°С	65	46	56	76	82
15 60°С	85	74	80	80	92
7) Тест на прегряване					
- 1 час при 200°С					
начало в					
10 мин., 200°С	2,2	1,4	0,06	1,2	не е определено
20 - прегряване в 1 час					
200°С	3,8	2,8	2,0	1,5	не е определено
- делта Е	1,6	1,4	2,8	0,5	не е определена
- течливост	добра	добра	добра	мн. добра	отлична

25 1) Реверсивен тест на ударна устойчивост по ASTM - 2794/69					
2) Бавна пенетрация по Erichsen - ISO 1520 / DIN 53156					
3) Адхезия при зашриховане - ISO 2409 / DIN 5315					
4) DIN 55990, част В					
5) Устойчивост на ацетон при двойно триене					
30 6) ASTM D 523/70					
7) Виж таблица 1.					

Получаване на полиестер №4

Аналогично на получаването на полиестер №1, полиестерът №4 се получава от 1,34 тегл. части триметилпропан, 55,82 тегл.

35 части от терефталова киселина, 37,1 тегл. части от неопентил

гликол и 5,0 тегл. части от изофталова киселина. Полимерът е с киселинно число 21,6 mg KOH/g, карбоксилна функционалност 3, вискозитет 4400 dPas и Tg 74,5°C.

Пример VIII

- 5 Прахообразна боя се получава от 179,6 тегл. части от полимер №4 и 20,4 тегл. части от епоксидирано соево масло - ESO (Edenol D82^R от Henkel) в комбинация с 3,3 тегл. части на тример на хексан диизоцианат, представляващ омрежващ агент с изоцианатни групи (Tolonate HDT^R на Rhone Poulenc).
- 10 Останалите компоненти, освен споменатите по-горе, са както в пример I. Времето за желиране на боята е 37 сек.

- Топлинната обработка за 10 мин. при 200°C и 15 мин. при 180°C дава покритие със следните качества:
- 15 триене >300; блясък при 20°C - 56; блясък при 60°C - 86. Резултатите сочат, че изоцианатният свързващ агент подобрява химическата устойчивост.

Пример IX и сравнителен експеримент А

- Приготвят се два състава на прахообразни бои на основата на Uralac P 3500^R на DSM Resins BV. Киселинното число на полимера е 35. Количеството на компонентите е както в пример II с изключение на това, че в сравнителния Експеримент А се използва триглицидил изоцианурат (TGIC) вместо епоксидирано соево масло.

- 25 Получените покрития след това се изследват на тест за атмосфероустойчивост, определена съгласно ASTM G 53-88 и която е QUV, UVB = 313.

Измереното време в часове за блясък до 50% е дадено в таблица 4.

- 30 Таблица 4

Блясък		Пример IX	Експеримент А
20°C	50%	400 h	380 h
35 60°C	50%	750 h	520 h

Съставът на прахообразната боя, съгласно изобретението, дава покрития с подобрена атмосферостойчивост в сравнение с конвенционалните състави.

Получаване на полиестери №5 до 9

- 5 Използва се метод, аналогичен на този, който се прилага при получаването на полиестерна смола №1, като за полиестерни смоли от №5 до 9 се използват мономери, дадени в таблица 5 и с тегл. части.

Таблица 5

	Полиестерен полимер:				
	5	6	7	8	9
Триметилол пропан	-	0,52	0,52	0,51	0,52
15 Терефталова киселина	52,40	50,50	55,70	60,00	44,40
Неопентил гликол	26,90	22,80	38,70	18,40	34,60
Циклохексан диметанол	11,50	10,20	-	-	-
Изофталова киселина (1)	7,60	5,80	-	5,70	5,80
Адипинова киселина (1)	-	-	5,10	-	-
20 Етилен гликол	-	-	-	7,70	-
Пропилен гликол	-	-	-	7,70	-
Естер диол (2)	-	10,20	-	-	-
Окси-бис-бензоена киселина	-	-	-	-	12,60
25 Киселинно число	30	23	24	24	23
Функционалност	2,00	2,25	2,25	2,25	2,25
Вискозитет (dPas)	950	2000	780	1150	2700
Tg (°C)	71	66	58	71	73

(1) - добавя се във 2 етап

(2) - естер на неопентил гликола и хидрокси пивалиновата киселина.

Примери от X до XIV

Прахообразните бои се получават от полиестерен полимер, като се прилага аналогичен метод на метода, описан в пример I. Данните са посочени в таблица 6.

5

Таблица 6

		Примери:				
		X	XI	XII	XIII	XIV
10	Полиестерна смола 5	183	-	-	-	-
	Полиестерна смола 6	-	184	-	-	-
	Полиестерна смола 7	-	-	186	-	-
	Полиестерна смола 8	-	-	-	183	-
	Полиестерна смола 9	-	-	-	-	184
15	ELO (1)	17,4	16,3	14,5	17,4	16,3
	TiO ₂ 2160	100	100	100	100	100
	Resiflow PV5 ^R	3	3	3	6	3
	Бензоин	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Sumilizer GA80 ^R	1	1	1	1	1
20	IrganoxB 168 ^R	-	1	1	1	-
	Sanduvor 3055 ^R	-	1	1	-	-
	Време за желиране	53"	51"	50"	60"	54"
	Tg на прахообразната					
25	боя (°C)	46	42	41	50	50

(1) - Lankroflex^R на Harcross Chemicals.

Прахообразните бои се нанасят електростатично върху метален панел, след което се загряват. Резултатите

30 са дадени в таблица 7.

Таблица 7

		X	XI	XII	XIII	XIV
5	Загряване при 200 °C	8'	8'	8'	8'	8'
	Устойчивост на удар(1)	160 ip ₁	160 ip ₁ пукнати-на	160 ip ₁	160 ip ₁ пукнати-на	160 ip ₁
	Блясък 20 °	75	70	71	69	72
	60 °	90	86	88	89	90
10	ESP	>8mm	не е определена	>9mm	не е определена	не е определена
	Течливост	подходяща	подходяща	подходяща	подходяща	подходяща
	Повърхност	добра	малко дефектна	малко дефектна	няколко кратера	добра

(1) - За обяснения на тестовите да се гледат забележките

15 към таблици 1 и 3.

Получаване на полиестерна смола № от 10 до 14.

По аналогичен начин за приготвяне на полиестерна смола №1 се получават полимерите от 10 до 14, като се използват мономерите, посочени в таблица 8.

20 Таблица 8

		Полиестерен полимер:				
		10	11	12	13	14
25	Триметилпропан	-	1,4	1,5	1,4	0,61
	Терефталова киселина	52,4	55,2	56,9	51,3	56,8
	Изофталова киселина (1)	-	-	-	6,3	3,8
	1,4-циклохексан дикарбоксилова киселина	7,3	6,5	-	-	-
30	1,4-циклохексан диметанол	11,5	-	-	-	-
	Капролактон	-	-	-	5,7	-
	Неопентил гликол	28,8	36,9	37,9	35,3	38,8
	Суксинов анхидрид (1)	-	-	3,5	-	-

	Киселинно число	30	27	30	27	15
	Функционалност	2,0	2,75	2,75	2,25	2,5
	Вискозитет (dPas)	1050	2400	2400	1400	3300
5	Tg (C°)	67	69	63	57	51

(1) - добавен в последната степен.

Примери от XV до XIX

- 10 Прахообразните бои се получават от полиестерната смола чрез метод, аналогичен на този, описан в пример 1. Данните са посочени в таблица 9.

Таблица 9

	Примери:				
	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX
15					
	Полиестерна смола 10	182	-	-	-
	Полиестерна смола 11	-	181	-	-
20	Полиестерна смола 12	-	-	182	-
	Полиестерна смола 13	-	-	-	181
	Полиестерна смола 14	-	-	-	-
	ELO (1)	17,8	19	18,4	19
	ELO (2)	-	-	-	-
25	TiO ₂ 2160	100	100	100	100
	Resiflow PV5 ^R	3,0	3,0	3,0	3,0
	Бензоин	1,5	1,5	1,5	1,5
	TMG	1,0	-	1,0	1,0
	Sumilizer GA80 ^R	1,0	-	-	0,5
30	Irganox B168 ^R	1,0	-	-	1,0
	Irganox 1010 ^R	-	-	1,0	-
	Irganox 245 ^R	-	1,0	-	-
	СЕТАВ (3)	-	1,0	-	-

Време за желиране	62"	97"	80"	35"	206"
Tg (°C) на прахообраз- ната боя	не е опре- делена	не е опре- делена	не е опре- делена	не е опре- делена	не е опре- делена

5

(1) - Lankroflex^R е от Harcross Chemicals

(2) - Edenol D82^R е от Henkel

(3) - СЕТАВ е цетил триетил амониев бромид.

Прахообразните бои се нанасят електростатично
върху обезмаслен стоманен панел, след което се загреват.
Резултатите са дадени в таблица 10.

Таблица 10

Примери:					
	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX
Загряване при 200°C	8'	10'	10'	8'	10'
Устойчивост на удар (1)	160ip ⁽²⁾	160ip	160ip	160ip	160ip
Блясък 20°	71	76	60	66	74
20 60°	86	84	80	90	84
Пенетрация ESP	>9mm	>9mm	не е опре- делена	>9mm	не е опре- делена
Течливост	подхо- дяща	подхо- дяща	подхо- дяща	подхо- дяща	подхо- дяща
Повърхност	подхо- дяща	добра	добра	малко де- фектна	подхо- дяща
Солен аерозол (3)	11mm	8mm	отде- ляне	не е опреде- лено	не е опреде- лено

25

(1) - обяснения за тестовете са дадени в таблици 1 и 3;

(2) - устойчивост на удар е определена при 160°C за 10';

(3) - тестът на солен аерозол е по ASTM B117-6.

30

Полиестерна смола 15 и Пример XX.

По аналогичен начин, както в предишните примери се приготвя полимер 15 от триметилпропан - 0,51 тегл.%, терефталова киселина - 62 тегл.%, етилен гликол - 14,9 тегл.%, неопентил гликол - 16,8 тегл.% и изофталова киселина - 5,7 тегл.%.

35

Полиестерният полимер №15 има киселинно число - 23, вискози-

тет - 1350 dPas (158°C по Emla), температурата на възкля-
ване Tg е 71°C, а теоретичната функционалност е 2,25.

Полимерът се смесва с епоксидирано ленено масло
в количество 20% над стехиометрично необходимото (примерно
Lankroflex[®] на Harsco Chemicals с епокси-еквивалентно
тегло - е.е.в. = 180) и по-нататък се добавят известните
добавки в шнеков смесител при 120°C, след това продуктът
се охлажда и раздробява. Времето за желиране на получената
прахообразна боя е 56 сек., а Tg е 48°C. Боята притежава
много добра устойчивост на съхранение - 7 дни при 40°C.

Устойчивост на удар (160lp) се получава при загряване при
180°C за 10 мин.

Полиестерна смола 16 и Пример XXI.

Полимер №16 се получава от терефталова киселина - 43,7 части,
адипинова киселина - 41,5 части и 1,4-циклохексан диметанол -
81,4 части. Полученият кристален полимер №16 има температура
на топене 200°C, киселинно число 20 и теоретична - COOH

функционалност 2.

10 части от тази полиестерна смола взаимодействат
с 18 части от епоксидирано ленено масло (ELO марка Lankroflex[®]
на Harsco Chemicals), със 172 част от полиестерна смола
(с киселинно число 25, вискозитет 1900 dPas, Tg 75°C, получен
от 0,5 mol% TMP, 21,9 mol% терефталова киселина, 22,4 mol%
неопентил гликол и 2,5 mol% изофталова киселина) и с обикно-
вените други компоненти, посочени в пример 1 за прахообраз-
ната боя. Получената прахообразна боя е с време на желиране
44 сек. и Tg 36°C.

Покритието, нагрято при 200°C за 10' има устойчивост
на удар >160lp, блясък при 20°C - 65, а при 60°C - 85. Течли-
востта е умерена, а повърхността е добра.

Получаване на полиестерамидна смола и Пример XXII.
Полиестерамидната смола се получава от триметилоло пропан -
1,3 тегл.%, терефталова киселина - 58,7 тегл.%, неопентил

гликол - 26,6 тегл.%, хексаметилен диамин - 7,3 тегл.% и изофталова киселина - 5,8 тегл.%. Полимерът има киселинно число 23, Tg - 69°C и киселинна функционалност - 2,75.

183 части от полимера взаимодействуват с 17,2
5 части от епоксидирано ленено масло (ELO марка Lankroflex^R на Narcross с епокси-еквивалентно тегло 180) и с известните добавки, посочени в пример 1 при получаването на прахообразна боя. Времето за желиране е 82 сек., а Tg на прахообразната боя е 44°C.

10 Термообработеното покритие има добра химическа устойчивост (>100 ацетонна устойчивост). Течливостта е добра, като блясъкът при 20°C е 78, а при 60°C - 88. Пенетрацията по Erichsen е добра >8 mm.

15 Получаване на омрежващи агенти 2 и 3.

Омрежващ агент №2 се получава по следния начин: Епоксидирано соево масло - 50 тегл.% се смесва при 150°C с 50 тегл.% линеен кисел полиестер на терефталова киселина (17,5 mol%), неопентил гликол (18,5 mol%) и изофталова киселина (2,0 mol%).

20 Полиестерът има киселинно число 25 и Tg 68°C. Добавя се 0,5 тегл.% TMG и сместа се нагрява при 150°C за 3 1/2 часа. Полученият продукт има епокси-еквивалентно тегло 600, %O е 2,7, а Tg е 0°C и киселинно число под 1.

Омрежващ агент №3 се получава чрез нагряване на
25 епоксидирано ленено масло (500 гр.) с изофталова киселина (42 гр.), паратетра бутил бензоена киселина (60 гр.) и TMG (1 гр.). Сместа се нагрява при 180°C за 1 1/2 часа. Полученият продукт с киселинно число <2, епокси-еквивалентно тегло 360, %O 4,4 и Tg - 10°C се охлажда и раздробява.

30

Полиестер 18 и Примери XXIII до XXVI.

Полиестер №18 се получава от 1,04 тегл. части триметилпропан, 44,7 тегл. части терефталова киселина, 34,4 тегл. части неопентил гликол, 2,8 тегл. части циклохексан диметанол и 17,19 тегл. части изофталова киселина. Полученият

35

полимер има киселинно число 27, вискозитет 1400 dPas, Tg е 68°C и функционалност 2,4.

От полиестер №18 и от няколко омрежващи агента се приготвят прахообразни бои, както е описано по-горе.

5 Данните са представени в Таблица 11.

Таблица 11

Примери:					
	. XXIII .	XXIV .	XXV .	XXVI .	
10	Полиестерна смола 18	181	147	165	181
	ELO (1)	19	-	-	-
	Омрежващ агент 2	-	53	-	-
	Омрежващ агент 3	-	-	35	-
15	TiO ₂ 2160	100	100	100	100
	Resiflow PV5 ^R	3	3	3	3
	Бензоин	1,5	1,5	1,5	1,5
	TMG	1,0	1,0	1,0	-
	Irganox 1010 ^R	1,0	1,0	1,0	-
20	IPDI-дитMG (2)	-	-	-	1,7
	Време за желиране	45"	55"	36"	58"
	Tg (°C)	не е опре- делено	33	45	36
25	(1) - Lankroflex ^R	Harcross Chemicals			
	(2) - изоцианат - блокиран тетраметил гуанидин катализатор.				

Прахообразните бои се впръскват електростатично върху метални панели и се загряват при 200 С. Резултатите са представени в Таблица 12. Тестовите, отбелязани в Таб-

30 лица 12, са обяснени подробно към Таблицы 1, 3 и 10.

Таблица 12

		Примери:			
		. XXIII	. XXIV	. XXV	. XXVI
5	Нагриване	10'	20'	10'	15'
	Устойчивост на удар	160ip	160ip	малки пукнатини при 160ip	160ip
	Блясък	20°C	60	65	44
10		60°C	84	83	81
	Повърхност	добра	малко неперфектна	добра	добра
	Течливост	добра	подходяща/добра	добра	добра
15	Солен аерозол	5 mm	6 mm	не е определен	8 mm

Полиестерна смола 19 и Пример XXVII.

Полиестерната смола №19 се получава от 50,8 тегл. части терефталова киселина, 38,9 тегл. части неопентил гликол, 4,45 тегл. части адипинова киселина и 5,85 тегл. части тримелитинов анхидрид. Полученият полиестер има киселинно число 41, теоретична COOH функционалност 4, вискозитет 540 dPas и T_g 58°C.

447 тегл. части от полиестера се смесва в шнеков смесител със 103 тегл. части от епоксидирано соево масло (ESO марка Edenol D82^R на Henkel), с 300 тегл. части от титанов двуокис и другите известни добавки, както в Пример I. Времето за желиране на прахообразната боя е 45", а T_g е 20°C. Боята се съхранява при 5°C.

Прахообразната боя поотделно се прилага електростатично към три метални образца. Трите пластини с боя съответно се нагряват за изпичане на покритието. Първата се нагрява при 200°C за 8 мин., втората при 180°C за 10 мин. и третата при 170°C за 12 мин. При всеки образец

покритието показва добри качества. Устойчивостта на удар бе измерена $> 160 \text{ip}$. Блясъкът е 78% при 20°C и 90% при 60°C. Течливостта и повърхността са добри при всичките случаи.

5 Полиестерна смола 20 и Пример XXVIII.

Полиестерната смола 20 се получава чрез естерификация, като при първия етап взаимодействуват 1441 гр. терефталова киселина и 972 гр. неопентил гликол до получаване на продукт с ОН число 14. Към този продукт от 1532 гр. се прибавят
10 96 гр. тримелитинов анхидрид и 36 гр. октанол, като естерификацията се води при около 210°C. Полученият полиестер има киселинно число 27, COOH функционалност 3,5, Tg е 63°C и вискозитетът е 1300 dPas.

Прахообразната боя се получава от 176 тегл. части
15 от полиестера, 24 тегл. части от епоксидирано соево масло (Edenol D82^R на Henkel) и познатите добавки, посочени в Пример 1. Боята е с време на желиране 35 сек.

Прахообразната боя се нанася върху основа, като покритието се нагрива при 200°C за 10 мин. Покритието се
20 получава с добра ацетоноустойчивост (100 двойно ацетоново триене), както и с добра повърхност.

Приготвяне на смес от омрежващи агенти и Пример XXIX.

Бисфенол-А епокси полимер (Epikote 1007^R с епокси еквивалентно тегло 2000, Tg от 69°C и функционалност 2) се смесва
25 в шнеков смесител със 7 тегл.% от епоксидирано ленено масло (Lankroflex^R на Harcross Chemicals). Получената смес има Tg 55°C, епокси-еквивалентно тегло 1160 и %O - 1,38.

265 тегл. части от горната смес, съдържаща 18,5
30 части от ELD и 246,5 части от епокси полимера, се добавят към 335 тегл. части от полиестер (Uralac P5072^R, от който катализаторът е отстранен) с киселинно число 38 и функционалност около 2,3. Тази композиция се смесва в шнеков смесител при 120°C с 300 тегл. части TiO₂, 9 тегл. части
35 Resiflow PV5^R, 2,5 тегл. части бензоин, 1,8 части TMG и

3 части от Irganox 245^R, охлажда се, раздробява се и се пресява, за да се получи прахообразна боя със среден размер на частиците от около 50 микрона. Резултатите са показани в Таблица 13.

5 Сравнителен експеримент В.

По аналогичен на Пример XXIX начин се получава прахообразна боя, с изключение на това, че се използват 255 тегл. части от полимера P5072 и 345 тегл. части от Epicote 1007^R.

10 Прахообразната боя се нанася на образец и резултатите са представени в Таблица 13.

Таблица 13

	Пример XXIX	Експеримент В	
15	Време за желиране	180"	230"
	Време за термообработка при 200°C	10'	10'
	Блясък 20°C	83	70
	60°C	96	93
	Течливост	подходяща	средна
20	Повърхност	добра	неперфектна
	Ацетонова устойчивост	130 ADR	40 ADR
	ESP (mm)	8	8
	Нагриване при 230°C	10'	10'
	Устойчивост на удар	160ip	160ip
25			

Резултатите дадени в Таблица 13 доказват, че използването на епоксидирано ленено масло в една смесена омрежваща композиция подобрява ацетоновата устойчивост, блясъка и течливостта на боята.

30

Получаване на омрежваща композиция и на прахообразна боя - Пример XX.

Омрежващата композиция се приготвя както следва: Полимер №10 се получава отново и се смесва в автоклав при 150°C с

35 12,5 тегл.% епоксидирано ленено масло (35% в излишък) за

10 - 20 сек. Композицията се излива, раздробява и смила.

Прахообразната боя се получава, като 600 тегл. части от омрежващата композиция се смесват с 300 тегл. части от титанов двуокис, 9 части Resiflow PV5^R, 4,5 части бензоин, 3 части Irganox 245^R и 3 части TMG. Сместа се екструдира двукратно в лабораторен екструдер (Buss Ko-Kneter, РЛК 46В^R) при 120°С, охлажда се, смила се и се пресява, за да се получи прахообразна боя със среден размер на частиците около 50 микрона. Времето за желиране на боята е 65 сек.

10 Полимерът бе нагриван при 200°С за 6 мин., както и за 10 мин. при 165°С. Получените по този начин покрития издържат на теста за устойчивост на удар (160ip). Блясъкът при 20°С е 57, а при 60°С е 81.

15 Пример XXXI.

В един екструдер (Buss РЛК 46В^R) се смесват при 120°С 530 тегл. части полиестерна смола с хидроксигрупи (ОН число 40, киселинно число < 3, функционалност 3,25), която е с търговско наименование Uralac P4215^R, с 23 тегл. части суксинов анхидрид, 48 тегл. части епоксидирано ленено масло (Lankroflex^R на Harscross Chemicals), 3 тегл. части диметиламино пиридин, 6 тегл. части агент за течливост (ВУК 360^R), 4,5 тегл. части бензоин и 3 тегл. части Irganox 245^R, след което сместа се охлажда, раздробява и смила. Прахообразната субстанция има T_g 25°С и се съхранява при охлаждане.

Пудрата се нагрива за 10 мин. при 200 С, като покритието показва добра течливост. Ацетоновата устойчивост е отлична (150 ADR).

30 Пример XXXII.

Една смес от бисфенол-А епоксид (Epikote 1007^R) и епоксидирано ленено масло (Lankroflex^R на Harscross) в съотношение 90 към 10 тегл% се получава в шнеков смесител. Към тази смес от 760 тегл. части се прибавят 40 тегл. части от вулканизиращ агент с фенолни групи за смолите, които съдържат

- эпокси групи (Casamid 710^R), 12 тегл. части от агент за течливост (Resiflow PV5^R), 6 тегл. части бензоин и 4,0 тегл. части стабилизатор (Irganox 1010^R). Сместа се хомогенизира в BUSS PLK 46 в екструдер при скорост 200 rpm и температура
- 5 100-200°C. Екструдираният продукт се охлажда, раздробява и смила до прахообразно състояние (среден размер на частите 50 микрона, всички частици преминават през микросито 110). Получената прахообразна боя е с време за желиране 200 сек. и трябва да бъде загрявана при 200°C за 15 мин.
- 10 Покритието получено от тази боя има много добър блясък при 20°C - 91, при 60°C - 97; добра течливост, добра повърхност, ацетонна устойчивост от 100 ADR и устойчивост на удар - 160ip. Неочаквано и противно на известните 100% эпокси полимерни системи, прахообразната боя не показва никаква
- 15 тенденция да формира кратери.

Полиестер №21 и Пример XXXIII.

- По същия начин както е описан за получаването на полиестерна смола №1, полиестер №21 се получава в двустадиен метод.
- 20 Първо, 1,36 тегл. части триметилпропан, 54 тегл. части терефталова киселина и 37,5 тегл. части неопентилгликол се комбинират и реагират до получаване на основния хидроксил-функционален полиестер. Във втория стадий 6,1 тегл. части изофталова киселина реагира с продукта от първия стадий.
- 25 След това се добавят 0,76 тегл. части фосфорна киселина и се заставя да реагира. Полученият карбоксилно киселинен и фосфорно киселинен функционален полиестер има киселинно число 35, киселинна функционалност 2,75 и T_g 74°C.

- От този полиестер (173 гр.), епоксидирано соево
- 30 масло (31 гр. Edenol D82^R от Henkel) и познатите добавки се получава прахообразна боя както в Пример 1. Времето за желиране е 58 сек., T_g на прахообразната боя е 30°C След нанасяне на прахообразната боя върху основа и нагряване за 10 мин. при 200°C, полученото покритие има добра
- 35 ацетоустойчивост (>100 ADR) и отлична устойчивост на

солен аерозол (само 6mm след 500 часа съгласно ASTM В 117-61).
Покритието има ударна устойчивост 160ip, притежава добра
течливост и повърхност, и има блясък при 20°C - 66, при
60°C - 89. Покритието показва много добра устойчивост на
5 прегряване (начало В, 10' при 200°C - 0,1; прегрявяне след
1 час при 200°C - 0,8; Делта Е - 0,9.

Получаване на омрежваща композиция и прахообразна
боя - Пример XXXIV.

- 10 Получава се омрежваща композиция както следва: Полиестер №10
се получава отново, като полиестерната смола е с киселинно
число 26 и вискозитет по Emila при 180°C - 220 dPas. Полимерът
се поставя в статичен миксер при температура около 175°C
и се смесва с 8,9 тегл.% от епоксидирано ленено масло, след
15 което се нагрива до 100°C. Времето на престой на сместа
в статичния миксер е около 13 сек. Статичният миксер е
Silzer SMV с диаметър от 27,3 mm и дължина около 40 см.
Дебитът е 60 l/h със свръхналягане в миксера от 1 bar.
Времето за хомогенизиране, от момента на подаване на омреж-
20 ващия агент до охлаждането в охлаждащата зона, е от 20 до
60 сек. в зависимост от начина на подаване на полимера.
Времето необходимо за охлаждане до 40°C е 1 1/2 мин. В зоната
за охлаждане се използва охлаждане с вода. Зоната за охлаж-
дане се върти със скорост от 1,3 м/мин и дължината на зоната
25 е 1,85 м. В края на охлаждащата зона остъкленият материал
се разтрошава на частици с размер от 5 до 30 μm. Анализът
за количеството на епокси и киселинни групи показва, че
композицията е много хомогенна и че по-малко от 7% от епокси
групите са реагирани.
- 30 Като се излиза от описаната по-горе омрежваща
композиция, приготвя се прахообразна боя чрез смесването
на 600 тегл. части от омрежващата композиция, 300 тегл.
части от TiO₂, 9 тегл. части от Resiflow PV5^R, 4,5 тегл.
части бензоин, 3,0 тегл. части от тетраметил гуанидин (TMG)
35 и 3,0 тегл. части от Irganox 245^R (стабилизатор) при 120°C

в шнеков смесител Buss. Хомогенизираната смес се охлажда, раздробява и смила, и прахообразната субстанция с големина на частиците от 50 до 90 микрона се пресява. Получената прахообразна боя има време за желиране 59 сек. и температура на встъкляване $T_g = 42^\circ\text{C}$. След нагряване за 6 мин. при 200°C покритието, нанесено върху стоманена плоча, има следните качества: ударна устойчивост (реверсивен удар) е 160 in.lb. Блясъкът при 20°C е 54%, а при 60°C е 78% при добра повърхност.

10

Пример XXXV.

С описаната в Пример XXXIV омрежваща композиция се приготвя прахообразна боя, като се използва триглицидил изоцианурат (TGIC) като допълнителен омрежващ агент.

15

594 гр. от омрежващата композиция, описана в Пример XXXIV се смесват на сухо с 6 гр. от TGIC, 300 гр. TiO_2 , 9 гр. Resiflow PV5^R, 4,5 гр. бензоин, 3,0 гр. TMG и 3,0 гр. Sumilizer GA80^R. След това сместа се подава в екструдер с температура 120°C и въртене 100 rpm. Получената хомогенизирана смес директно се охлажда и смила. Прахообразната боя е с време за желиране 52 сек. и T_g 44°C . Очевидно TGIC е реагирал в екструдера, като T_g е нарастнала от 42°C (в Пример XXXIV) до 44°C . В случай, че TGIC не би реагирал, температурата на встъкляване T_g щеше да се намали най-малко с $1,5^\circ\text{C}$.

20

25

От прахообразната боя се получава покритие чрез впръскване върху метална плоча и нагряване за 6 мин. при 200°C . Устойчивостта на удар е 160ip, блясъкът е 68% при 20°C и 87% при 60°C , течливостта и повърхността са добри.

30

Полиестерна смола №22 и Пример XXXVI.

По начин, описан за получаването на полиестерна смола №1, се получава и полиестер №22 от 0,56 тегл.% триметилпропан, 26,3 тегл.% 1,3-пропилен гликол, 55,2 тегл.% терефталова киселина, 11,3 тегл.% Dianol 22^R (етоксилиран

35

бисфенол-А) и 6,2 тегл.% изофталова киселина. Получената смола има киселинно число 27, киселинна функционалност 2,25, вискозитет 1400 dPas и Tg от 82°C.

Прахообразната боя се получава от този полиестер
5 в количество 183,5 гр., 16,5 гр. епоксидирано ленено масло, 100 гр. TiO₂, 1 гр. TMG, 1 гр. Irganox 245^R, 3 гр. Resiflow PV5^R и 1,5 гр. бензоин в екструдер.

Времето за желиране на прахообразната боя е 70 сек. и устойчивостта на съхранение (физическата стабилност) е
10 отлична (7 дни при 40°C). Покритието се нагрива 8 мин. при 200°C, за да се получи покритие с добри механични качества (при 160ip само няколко пукнатини) и добра устойчивост на прегряване (начало "в" = 1,8, "в" след 1 час при 200°C е 3,6, делта E е 1,9).

15

Полиестерна смола 23 и Примери XXXVII - XXXX.
По начин, както е описан за получаването на полиестерна смола №1, се получава полиестер №23 от 0,59 тегл.% триметилпропан, 54,7 тегл.% терефталова киселина, 35,7 тегл.%
20 неопентил гликол и 6,5 тегл.% изофталова киселина. Киселинното число на полиестера е 25, -COOH функционалността е 2,25, вискозитетът е 1000dPas и Tg е 68°C.

Приготвени са няколко прахообразни бои от смолата с няколко катализатора.

25 Омрежващият агент (епоксидирано ленено масло) се смесва с пространствено възпрепятстващ фенолен тип стабилизатор в тегловно съотношение 16:1. Омрежващата композиция се получава чрез смесване в екструдер на 143 гр. полиестерна смола, 17 гр. от сместа на ELO със стабилизатора,
30 100 гр. TiO₂, 3 гр. Resiflow PV5^R и 1,5 гр. бензоин.

Мастербачи се получават чрез смесване на 6 гр. подходящ катализатор (както е показано в Таблица 14) със 120 гр. киселинно функционална полиестерна смола Uralac P3401^R на DSM Resins.

35

Прахообразни бои се получават, както е показано

в Таблица 14 (количествата са в грамове).

Таблица 14

Примери:				
5	.XXXVII	.XXXVIII	.XXXIX	.XXXX

Оцветена омрежваща композиция (1)				
	264	264	264	264
Мастербач				
	40	40	40	40
10	Катализатор	TMG	бензи- мидазол	1-бензил имидазол
				4,5-дифе- нил ими- дазол

Време за желиране				
	78 сек.	111 сек.	83 сек.	236 сек.

15 (1) - Включва пигменти и добавки

Прахообразните бои се нанасят чрез впръскване върху метална основа и се нагряват при 200°C. Резултатите са посочени в Таблица 15.

Таблица 15

20	-----				
	Примери:				
	. XXXVII .XXXVIII. XXXIX .XXXX				

	Нагряване при 200°C	10'	20'	10'	20'
25	Устойчивост на удар (1)	10ip ²	10ip ³	120ip	10ip
	Блясък 20°C	72	80	80	84
	60°C	84	88	83	89
	ESP	>8	>8	>8	>8
	Течливост	добра	мн.добра	добра	мн.добра
30	Повърхност	добра	добра	добра	добра
	Тест за прегряване				
	1 час при 200°C				
	-начало в, 10 мин.,200°C	1,9	1,3	1,0	0,6
	-прегряване в, 1 час 200°C	2,8	4,4	3,9	3,5
35	-----				

- (1) - За обяснение към тестовете да се гледат таблици 1 и 3; удароустойчивостта се мери след 3 дни.
- (2) - При 230°C, 10 мин. нагряване, удароустойчивостта е 120ip върху алуминиева основа.
- 5 (3) - Върху алуминиева основа удароустойчивостта е 160ip след 10 мин. при 200°C.

Полиестерна смола 24 и Пример XXXXI.

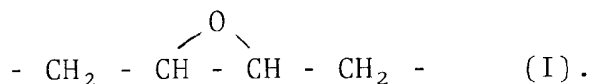
- Кристален полиестер №24 се получава чрез естерификация на
- 10 0,35 тегл.% триметилпропан, 59,6 тегл.% терефталова киселина и 39,9 тегл.% 1,6-хексан диол с 0,04 тегл.% дибутил
- калаен окис и 0,09 тегл.% три-нонил фенил фосфат при 240 - 245°C. Характеристиките на полиестера, получен при едностадийен синтез са: киселинно число - 33 mg KOH/g, функционал-
- 15 ност - 2,1, вискозитет по Emila при 158°C - 160 dPas, точка на топене при 144°C.

- Прахообразната боя се получава чрез хомогенизиране на полиестер (348 гр.), епоксидирано соево масло (52 гр), TiO₂ Kronos 2310 бял пигмент и 3 гр. агент за течливост.
- 20 500 гр. от така получената смес се смесват с 1,64 гр. TMG и 4 гр. стабилизатор в екструдер при температура 145°C (два пъти), охлажда се и се смила. Частиците по-малки от 100 микрона се пресяват, за да се получи прахообразна боя, която е с време на желиране от 177 сек. и една отлична ста-
- 25 билност при съхранение (няма втвърдяване след 7 дни при 40°C).

Прахообразната боя се нанася електростатично на стоманена основа. Полученото покритие се нагрява при 200°C за 10 мин. Тестът за ударна устойчивост е успешен (160ip), течливостта е добра, блясъкът при 20°C е 23%, а при 60°C е 54%.

Патентни претенции

1. Свързваща композиция за термореактивни прахообразни бои характеризираща се с това, че се състои от (i) полимер, способен да реагира с епоксидни групи и от (ii) омрежващ агент съдържащ епоксидни групи, при което омрежващият агент включва най-малко една C_5-C_{26} линейна или разклонена алифатна верига и има епоксидна функционалност по-голяма от 1 с условието, че епоксидните групи се носят от най-малко една алифатна верига.
2. Свързваща композиция съгласно претенция 1, характеризираща се с това, че количеството на епоксидния кислород, произхождащ от омрежващия агент е по-голямо от 0,1 meq/gram свързваща композиция.
3. Свързваща композиция, съгласно претенция 1, характеризираща се с това, че съдържа между 3 и 20 тегл.% алифатни вериги, носещи епоксидна група.
4. Свързваща композиция съгласно претенция от 1 до 3, характеризираща се с това, че омрежващият агент съдържа вътрешни епоксидни групи съгласно формула (I)



5. Свързваща композиция съгласно претенция от 1 до 4, характеризираща се с това, че омрежващият агент съдържа алифатни естери, имащи епоксидна група, носена от алифатната верига.
6. Свързваща композиция съгласно претенция от 1 до 5, характеризираща се с това, че омрежващият агент е най-малко един, избран от групата, обхващаща епоксидирано масло или епоксидиран алкиден полимер.
7. Свързваща композиция съгласно претенция от 1 до 6, характеризираща се с това, че полимерът (i) съдържа карбоксилни групи, епоксидни групи, анхидридни групи или хидроксилни групи.
8. Свързваща композиция, съгласно претенция 7 характеризираща се с това, че полимерът (i) съдържа карбоксилни групи.
9. Свързваща композиция съгласно претенция от 1 до 8, характеризираща се с това, че полимерът е по същество аминоксифункционален.

10. **Свързваща композиция** съгласно претенция от 1 до 9, характеризираща се с това, че полимерът (i) е полиестер, полиакрилат или полиетер на база бисфенол.
11. **Свързваща композиция** съгласно претенция от 1 до 10 характеризираща се с това, че полимерът (i) е с число на функционалните групи от около 0,09 meq/gram до около 2,7 meq/gram полимер.
12. **Свързваща композиция**, съгласно претенция от 1 до 11 характеризираща се с това, че температурата на встъкляване T_g на полимера (i) е по-висока от 30°C.
13. **Свързваща композиция** съгласно претенция от 1 до 12, характеризираща се с това, че вискозитетът на полимера (i) е по-нисък от 8000 dPas, измерен при 158°C по *Emila*.
14. **Свързваща композиция** съгласно претенция от 1 до 13, характеризираща се с това, че полимерът (i) е с количество на функционалните групи под 1,25 meq/gram полимер.
15. **Свързваща композиция** съгласно всяка претенция от 1 до 14, характеризираща се с това, че полимерът е полиестер с карбоксилна функционалност, с киселинно число от 10 до 50 и с T_g от 60° до 90°C, а омрежващият агент, в количество най-малко 5 тегл.%, съдържа алифатни естери, имащи епоксигрупа, носена от C₅-C₂₆ линейната или разклонена алифатна верига.
16. **Свързваща композиция** съгласно всяка претенция от 1 до 15, характеризираща се с това, че съдържа ефективно количество катализатор и по избор допълнителен свързващ (вулканизиращ) агент за реакцията между полимера (i) и омрежващия агент (ii).
17. **Свързваща композиция** съгласно претенция от 1 до 16 характеризираща се с това, че към композицията, състояща се изцяло или в по-голяма част от полимер (i) и омрежващ агент (ii) е добавена част, състояща се главно от полимер и катализатор за свързващата реакция между полимера (i) и омрежващия агент (ii).
18. **Метод за получаване** на свързващата композиция съгласно всяка претенция от 1 до 17, характеризираща се с това, че

полимерът (i) и омрежващият агент (ii) се смесват до получаване на хомогенна смес при температура над 70°C, след което сместа се охлажда.

19. Прахообразна боя на основата на свързваща композиция съгласно претенция от 1 до 17, характеризираща се с това, че съдържа полимер (i), омрежващ агент (ii), катализатор, свързващ агент, пигмент, пълнители и добавки.
20. Метод за приготвяне на прахообразна боя от свързващата композиция съгласно претенция от 1 до 19, характеризираща се с това, че полимерът (i), омрежващият агент (ii), по избор катализатора, допълнителен свързващ агент и по избор пигмента, пълнителите и добавките се смесват над точката на топене на свързващата композиция, след което се приготвят хомогенни частици.
21. Метод за приготвяне на прахообразна боя от свързващата композиция съгласно претенция от 1 до 19, характеризиращ се с това, че полимерът (i) и омрежващият агент (ii), по избор катализатора, допълнителният свързващ агент, по избор пигмента, пълнителите и добавките се смесват над точката на топене на полимера, след което се приготвят хомогенните частици на боята.
22. Метод за получаване на прахообразно покритие от прахообразната боя съгласно претенция 19, характеризиращ се с това, че полимерът (i), способен да реагира с епоксигрупите, омрежващият агент (ii), по избор количеството на катализатора и количеството на допълнителния свързващ агент са подбрани така, че реакцията на свързване основно да завърши за 30 мин. при 200°C, при което нагряването на покритието става за определено време при подходящата температура, подбрана така, че да се получи покритие, в което количеството на епоксифункционалният омрежващ агент (ii) е такова, че повече от 20% от свързването се получава от този омрежващ агент.
23. Метод съгласно претенция 22, характеризиращ се с това, че количеството на епоксифункционалният омрежващ агент (ii)

е такова, че повече от 50% от свързването се получава от този омрежващ агент.

24. Покритие или част от него, характеризиращо се с това, че е получено от прахообразната боя съгласно претенция 19 и по метода съгласно претенция 22 или 23.
25. Свързваща композиция, прахообразна боя, прахообразно покритие и методите за тяхното получаване така, както са описани в описанието и примерите.