



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 140109

(51) Int. Cl.² C 09 D 3/68, C 09 D 5/00
// B 05 D 3/06; B 05 D 5/02

(21) Patentsøknad nr. 403/73

(22) Inngitt 31.01.73

(23) Løpedag 31.01.73

(41) Alment tilgjengelig fra 12.09.73

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 26.03.79

(30) Prioritet begjært 11.03.72, 01.04.72, 22.04.72, Forbundsrepublikken
Tyskland, nr. P 22 11 899, nr. P 22 16 052,
P 22 19 837

(54) Oppfinnelsens benevnelse Flytende polyestermateriale som uten innhold
av dekkende pigmenter vil gi hvite eller opake
belegg ved herding.

(71)(73) Søker/Patenthaver BASF FARBEN + FASERN AG,
Esplanade 36a,
D-2 Hamburg 36,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Oppfinner HORST BROSE, Hiltrup,
KARL DIETER DEPPING, Hiltrup,
DIETRICH HENTSCHEL, Wolbeck,
KLAUS SCHMIDT, Hiltrup,
BERNARD KOSTEVC, Münster,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Fullmektig A/S Oslo Patentkontor Dr. ing. K. O. Berg, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Norsk (NO) patent nr. 111200 (B 05 D 5/06),
129048 (C 08 J 5/18), 131842 (C 08 L 67/06),
134382 (C 09 D 3/68)
B.R.D. (DE) utl. skrift nr. 1167468 (22h-3), 1694857
(39b⁵-39/06, 2112718 (C 09 D 3/68)
U.S. (US) patent nr. 3499781 (117-38), 3669716
(117-62), 3699022 (204-159,15), 3721723
(260-865), 3760033 (260-872)
"Taschenbuch für die Farben- und Lackindustrie"
13. Auflage (1954) s. 874, "Tabelle 1",
"Farbe und Lack" vol. 82 (1976), s.1128, siste
avsnitt i spalte 1.

Foreliggende oppfinnelse vedrører et beleggmateriale for fremstilling av ugjennomsiktige overtrekk.

Polyester-beleggmaterialer som på kjent vis inneholder umettede polyestere som viktigste bestanddel har oppnådd en stor teknisk betydning. Den meget omfangsrike litteratur som beskjeftiger seg med sammensetningen, anvendelsen og teknologien av polyesterlakker er blant annet sammenfattet i standardverkene "Polyesters and their Applications" (Bjørksten, Tovey, Harker and Henning, New York, Reinhold Publishing Corporation, 1956), "Polyester Resins" (Lawrence, New York, Reinhold Publishing Corporation, 1960) og "Unsaturated Polyesters: Structure and Properties" (Boenig, Amsterdam, Elsevier Publishing Company, 1964).

Med "flytende beleggmateriale" forstås i den følgende tekst alle flytende tilberedningsformer som kan anvendes for fremstilling av belegg. Sparkelmasser, i hvilke innholdet av ikke-dekkende fyllstoffer er like stort eller større enn innholdet av umettet polyester, er ikke omfattet her, men er gjenstand for søkerens prioritetsyngre søknad nr. 404/73.

Med "belegg" skal i den følgende tekst sammenfattes alle skikt, overtrekk, besiktinger eller lakkeringer som erholdes av de forannevnte beleggmaterialer. Herdingen av belegg av polyester-materialer kan skje på forskjellige måter. Den kan foretas uten varmetilførsel utenfra ved vanlig romtemperatur når materialene inneholder herdere og egnede akseleratorer.

Den ved peroksyd innledende herdning lar seg videre akselerere ved tilførsel av ytre varme eller ved bestråling med infrarøde stråler eller ved anvendelse av høyfrekvensenergi.

Som kjent har man hittil bare alltid anvendt slike polyesterbeleggmaterialer hvis andel av umettet polyester er vesentlig høyere enn andelen av kopolymeriserbar monomer. På denne måten har man hittil av transparente materialer fått transparente belegg og av pigmenterte materialer, d.v.s. slike som er tilsatt dekkende pigmenter (f.eks. titandioksyd), ugjennomsiktige belegg med mer eller mindre høy dekkevne, avhengig av innholdet av dekkende pigmenter.

En annen type herding av belegg av polyester-materialer kan skje ved bestråling med ultrafiolett lys. I dette tilfelle bortfaller peroksydherderen og akseleratoren, og i deres sted kommer en fotokjemisk sensibilisator. Denne bevirker under innvirkning av UV-lyset en avspaltning av radikaler hvorved en polymerisasjon innledes. De her anvendte UV-stråler frembringes som regel av kvikksølv damp-høytrykks- eller kvikksølv damp-lavtrykkslamper eller superaktiniske lysstoffrør. De kjente fremgangsmåter ved UV-herding er sammenfattet i "Die Lichthärtung von Polyester-Lacken" (Eugen Richter, Moderne Holzverarbeitung, hefte 10, 1968, sidene 604-606) og "Lackhärtung durch ultraviolettes Licht" (Dr. Wolfgang Deninger und Dr. Manfred Patheiger, Industrie-Lackier-Betrieb, 37. Jg. hefte 3, mars, 1969, sidene 85-91).

I stedet for ultrafiolett lys kan man også anvende sollys eller en annen, sterkere ioniserende stråling.

Også ved herdingen med UV-lys har man hittil anvendt bare slike polyesterlakker hvis andel av umettet polyester var høyere enn andelen av kopolymeriserbare monomerer. I motsetning til den ved peroksyder og akseleratorer innledende herding kan imidlertid UV-lys bare anvendes for transparente belegg. Hvis disse materialer pigmenteres, lar de seg ikke herde ved UV-lys. Dette medfører naturligvis den store ulempe at man hittil bare har kunnet anvende UV-herding på det begrensede området fremstilling av transparente belegg.

Man har imidlertid også forsøkt å herde pigmenterte belegg ved at man bestråler dem som foreslått i tysk off. skrift nr. 19 64 969 med stråling fra en kvikksølv damp-høytrykkslampe.

Her utnyttet imidlertid bare den infrarøde del av spektret.

Nå er det overraskende nok funnet at man kan få helt tilfredsstillende belegg når man nedsetter andelen av umettet polyester vesentlig og øker andelen av kopolymeriserbare monomerer tilsvarende. At man på denne måten får belegg som er hvite og ugjennomsiktige, har en høy dekkevne og dertil fullstendig tilfredsstillende teknologiske egenskaper, var overraskende og ikke til å forutse.

Gjenstand for foreliggende oppfinnelse er altså et flytende beleggmateriale på basis av umettede polyestere og kopolymeriserbare monomerer samt vanlige herdingkatalysatorer og tilsetningsstoffer som uten å inneholde dekkende pigmenter gir hvite eller ugjennomsiktige (opake) belegg ved herding, og dette materiale er karakterisert ved at innholdet av kopolymeriserbare monomerer, særlig styren, er større enn innholdet umettet polyester, og at belegg materialet ikke inneholder bestanddeler som opphever uforlikeligheten mellom de to faser som dannes ved herdingen.

De belagte materialer som således fås, er gjenstand for den avdelte søknad nr. 2083/73.

Belegg materialet kan herdes ved bestråling med UV-lys, sollys, ioniserende stråler, infrarøde stråler eller varmestråler.

Det ble videre funnet at den overraskende virkning med hensyn til ugjennomsiktighet av det herdete belegg også opptrer når materialet inneholder ikke reaktivt løsningsmiddel, som alifatisk og/eller aromatiske hydrokarboner (benzen, toluen, xylen), alkoholer, glykoler og estere.

Belegg materialet er transparent i uherdet tilstand. Det blir først hvitt og ugjennomsiktig under herdingen. Hvis et belegg materiale er transparent farget med løselige fargestoffer, ser det ugjennomsiktige herdete belegg ikke hvitt ut, men kan ha enhver ønsket fargetone som kan oppnås ved blanding med hvitt.

Den virkning at ugjennomsiktige belegg som ser hvite ut, opp-

står av transparente belegg bare ved herdning, skyldes at det oppstår to uforlikelige faser, hvorav den ene stammer fra over-skuddet av kopolymeriserbar monomer. Også britisk patentskrift 1201.087 viser at man får hvite gjenstander ved herding av polyestermaterialer som inneholder uforlikelige komponenter, se især eksempel 1, punkt d).

Ugjennomsiktigheten av belegget er ikke bundet til bestemte typer av umettede polyestere. Det ble funnet at alle i praksis anvendte typer er anvendelige. Det foreligger angivelser i den innledningsvis siterte litteratur om sammensetningen og fremstillingen av umettede polyestere. Som kjent forstår man med umettede polyestere sådanne som erholdes ved forestring av dikarboksylsyrer som maleinsyre, maleinsyreanhydrid, fumarsyre itakonsyre, adipinsyre, ravsyre, ftalsyre eller ftalsyreanhydrid med polyalkoholer som etylenglykol, dietylenglykol, heksandiol, glycerol, trimetylolpropan og pentaerytritol.

Også de kopolymeriserbare monomere ifølge den foran nevnte litteratur er brukbare. Det dreier seg her om de vanlige anvendte monomere som man kan anvende enkeltvis eller i blanding. Nevnte eksempler er styren, vinyltoluen, metylmetakrylat, etylmetakrylat.

De beste resultater av utseende og i struktur hos de hvite belegg oppnås når man bestråler med UV-lys. Det foretrukne forhold mellom monomere og umettet polyester varierer etter type monomer og polyester, men ligger fortrinnsvis mellom 10 og 45 vekt-% umettet polyester i den ikke pigmenterte blanding av umettet polyester, monomere og eventuelt andre løsningsmidler. Man kan også herde overtrekkene med infrarøde stråler eller ved tilførsel av varme utenfra eller ved høyfrekvensenergi. Ved valg av egnede peroksyder og akseleratorer kan den samme virkning også oppnås uten varmetilførsel utenfra. Det finnes også forskjeller i overflaten og i belegget som er avhengig av valget av herdemiddel.

Overflaten av de herdete belegg kan varieres. Ved hjelp av egnede tilsetninger som f.eks. parafin og voks kan man oppnå effektlakk. Overflaten kan videre bringes til høyglans ved

slipning og polering. De mange forskjellige overflateformer av de hvite belegg får man ved riktig valg av organiske, ikke reaktive løsningsmidler.

Beleggets egenskaper med hensyn til f.eks. hardhet, skrapefasthet, holdfasthet kan varieres ved tilsetningen av egnede fyllstoffer og additiver. Således er egnede fyllstoffer f.eks. kalsiumkarbonat, glimmer, kiselsyre, aerogel, bariumsulfat, finpulverisert kiselsyre, talkum og kiselsyre-aerogel. Disse fyllstoffer kalles også "ikke dekkende pigmenter".

Som additiver kan de vanlige antiskummidler, sammenflytningsmidler (silikonolje) og fortykningsmidler anvendes.

Beleggmaterialet kan dertil også inneholde små mengder av andre kunstharpikser som er forlikelige med beleggmaterialet, som f.eks. nitrocellulose, alkydharpikser, kentonharpikser, lineære mettede polyestere, epoksydharpikser, polyuretanharpikser, ureaharpikser, melamin- og andre triazinharpikser, akrylat og/eller metakrylatharpikser, acetobutyrate, polyvinylforbindelser. Man må imidlertid unngå å tilblende bestanddeler som opphever uforlikeligheten mellom de to faser som dannes ved herdingen.

Et eksempel på en tilsetning som virker som forlikeliggjør mellom fasene av polyester og polystyren finnes i det tyske off. skrift nr. 2.112.718, se især siste avsnitt i eksempel 6.

De erholdte belegg er som regel hvite (i fravær av løselige fargestoffer) og har en utmerket dekkevne som kan sammenliknes med slike filmer og overtrekk som erholdes av høypigmenterte materialer.

I det enkleste tilfelle består beleggmaterialet av en løsning av umettede polyestere i de kopolymeriserbare monomere. Denne blandingen blandes, avhengig av den anvendte herding, enten ved peroksyd og en koboltforbindelse eller med peroksyd og et tertiært amin eller med en fotosensibilisator. Ytterligere aktivatorer kan likeledes være til stede.

Skal det herdes ved vanlig romtemperatur uten varmetilførsel

utenfra, blandes polyester-overtrekksmidlene på kjent måte med peroksydherdere og egnede akseleratorer som koboltoktat eller et tertiært amin.

Slike beleggmasser anvendes også når herdingen skal skje ved høyere temperatur eller ved innvirkning av infrarød stråling eller høyfrekvensenergi.

Polyester-beleggmasser som skal herdes under innvirkning av ultrafiolett lys eller sollys, inneholder fotosensibilisatorer som herdingskatalysatorer. Egnede fotosensibilisatorer er foruten benzoin også derivater som f.eks. benzoin-metyleter, benzoin-etyleter, benzoin-isopropyleter, benzoin-acetat, α -benzylbenzoin, α -metylbenzoin. Andre egnede fotosensibilisatorer tilhører gruppen disulfider. Videre kan nevnes benzil, acetofenon, antrakininderivater, benzofenon, fenantrenkinon, diacetyl, tetrametyltiuramdisulfid, naftalinsulfoklorid, bromtriklormetan, bromoform, mangankarbonyl, heksaarylimidazol, Helt generelt er alle stoffer som normalt kan anvendes som fotosensibilisatorer, brukelige for herdingen.

Den nødvendige tid for fullstendig herding av belegget avhenger av polymerisasjonsaktiviteten til harpiksen, monomeren, sammensetningen og mengden av fotosensibilisator og lysenergiens kvalitet og mengde samt av type og påført mengde overtrekksmateriale. Som lyskilder som emitterer UV-stråling anvendes som regel kvikksølv-damp-høytrykkslamper, kvikksølv-lavtrykkslamper eller superaktiniske lysstoffrør.

Beleggmateriale kan påføres ved de vanlige påføringsmetoder som helling, sprøyting eller valsing på tre, treprodukter, plast, glass, papp, papir og metall. Materialene som skal belegges, kan eventuelt være forbehandlet og allerede ha et lakk- eller sparkelskikt.

Påføringsmetoden kan variere. Således er det på den ene side mulig å blande katalysatorene eller fotosensibilisatorene direkte til overtrekksmidlet, men på den annen side er det også mulig å påføre peroksydet i form av en herdingsgrunning først på materialet som skal belegges. (Såkalt "Aktivgrundverfahren").

Deretter påføres så det peroksydfrie, men akseleratorholdige polyestermateriale. Det er også mulig å påføre komponenten som inneholder herderen "vått mot vått" på komponentene som inneholder akseleratoren.

Beleggets skikthykkelse kan varieres innen et stort område. Selvsagt er også dekkevnen til de ugjennomsiktige belegg mindre når skikthykkelsen er liten. Dekkende skikt med 10 μm tørrfilthykkelse kan imidlertid også oppnås. De foretrukne skikthykkelser ligger mellom 50 og 700 μm .

De etterfølgende eksempler tjener til å belyse oppfinnelsen. De nevnte deler er vektdeler, prosenter er vekts-%. Kravets "innholdet" er også å forstå på vektbasis.

140109

8

EKSEMPEL 1

A. På vanlig måte fremstilles en umettet polyesterharpiks av:

26 deler 1,2-propylen glykol,
16 deler maleinsyreanhydrid,
20 deler ftalsyreanhydrid.

Satsen tilføres 0,003 deler hydrokinon som stabilisator og harpiksen fortynnes ved temperaturer mellom 90 og 95°C med styren til et innhold på 70% faste stoffer.

B. Det fremstilles et overtrekksmiddel av følgende bestanddeler:

40 deler av polyesteropløsning ifølge 1 A,
60 deler styren
1 del benzion-isopropyleter.

Av dette beleggmateriale helles 654 g pr. m² på en sponplate med forhøyet kant ved hjelp av en hellemaskin (støpemaskin). Deretter forgelatineres belegget 3 minutter ved hjelp av en kvikksølv damp-lavtrykkslampe og herdes deretter 1 minutt med en kvikksølv damp-høytrykkslampe.

Det dannes et hvitt belegg som er ugjennomsiktig og kan slipes og deretter har utseende av et pigmentert lakkbelegg.

EKSEMPEL 2

Det fremstilles et beleggmateriale av følgende bestanddeler:

40 deler av polyesterløsningen
ifølge 1 A,
60 deler styren,
1,5 del kiselsyre-aerogel,
1,5 del benzion-metyleter.

Av dette beleggmateriallet helles 534 g pr. m² ved hjelp av en hellemaskin på en sponplate. Deretter herdes som beskrevet i eksempel 1. Det dannes likeledes et hvitt ugjennomsiktig belegg.

EKSEMPEL 3

Det fremstilles et beleggmateriale av følgende bestanddeler:

36 deler av polyesterløsningen
ifølge 1 A,
50 deler styren,
10 deler vinyltoluen,
5 deler av en 5%ig parafinløsning i styren
(parafins smeltepunkt = 60°C)
1 del benzoin-isopropyleter.

Av dette beleggmateriallet helles 1 000 g pr. m² på en presstoffplate med forhøyet kant ved hjelp av en hellemaskin. Herdingen skjer igjen på den måte som er angitt i eksempel 1. Det dannes et hvitt belegg som er ugjennomsiktig og har en matt, ru overflate.

EKSEMPEL 4

Det fremstilles et beleggmateriale av bestanddelene:

42,5 deler av polyesterløsningen
ifølge 1 A,
10 deler toluen,
52 deler styren,

140109

10

5 deler av en 5%'ig parafinløsning i styren
(parafinens smeltepunkt = 60°C),
1 del metylol-benzoinmetyleter,
1,5 del kisensyre-aerogel.

Ved hjelp av en hellemaskin helles 775 g m² av dette materialet på en sponplate. Det herdes som beskrevet i eksempel 1. Dette resulterer i et hvitt ugjennomsiktig belegg.

EKSEMPEL 5

Det fremstilles et beleggmateriale av bestanddelene:

40 deler av polyesterløsningen
ifølge 1 A,
50 deler styren,
10 deler metakrylsyre-butylester,
2 deler kiselsyre-aerogel,
4,5 deler av en 5%'ig parafinløsning i styren
(smeltepunkt = 60°C),
1 del benzion-isopropyleter.

Av dette materialet helles 1 800 g pr. m² på en sponplate. Herdingen skjer som i eksempel 1. Det resulterer i et hvitt belegg som er ugjennomsiktig.

EKSEMPEL 6

Det fremstilles et beleggmateriale av følgende bestanddeler:

40 deler av polyesterløsningen
ifølge eksempel 1 A,
60 deler styren,
1 del findelt kiselsyre,
25 deler kalsiumkarbonat, fellet,
1 del metylol-benzoinmetyleter.

650 g pr. m² av dette materialet helles ved hjelp av en hellemaskin på en sponplate. Herdingen skjer igjen som beskrevet i eksempel 1. Det resulterer i et hvitt ugjennomsiktig belegg.

EKSEMPEL 7

Det fremstilles et beleggmateriale av følgende bestanddeler:

- 50 deler av polyesterløsningen ifølge 1 A,
- 50 deler vinyltoluen,
- 2 deler av en 25%'ig nitrocelluloseløsning i etylacetat,
- 3 deler av en 5%'ig parafinløsning i styren (parafinens smeltepunkt = 60°),
- 3 deler naftalin-2-sulfoklorid.

800 g pr. m² av dette materialet helles på en hårdfiberplate. Deretter forgelatineres belegget 2 1/2 minutt ved hjelp av en kvikksølv damp-lavtrykkslampe og herdes så 1 minutt med en kvikksølv damp-høytrykkslampe. Det resulterer i et hvitt, ugjennomsiktig belegg.

EKSEMPEL 8

Beleggmateriale ifølge eksempel 7 blandes med 0,05 deler spongult. Etter herding oppstår et gult belegg som likeledes er ugjennomsiktig.

EKSEMPEL 9

Det fremstilles et beleggmateriale av følgende bestanddeler:

- 57 deler av polyesterløsningen
ifølge 1 A,
- 42 deler styren,
- 5 deler av en 5%ig parafinløsning i styren
(parafinens smeltepunkt = 60°C),
- 1 del av en koboltnaftenatløsning i toluen
med 4% koboltmetall-innhold,
- 2 deler cykloheksanonperoksyd.

1 500 g pr. m² av dette materialet helles på en sponplate med høy kant ved hjelp av en hellemaskin. På denne måten ble flere prøver fremstilt som ble herdet etter forskjellige metoder:

- a) Etter å ha stått natten over er belegget gjennomherdnet og ugjennomsiktig hvitt.
- b) Tørkingen skjer ved hjelp av en dysetørker som blåser varm luft med ca. 140°C på overflaten. Tørkingen skjer etter at belegget er gelert. Overflaten behandles ca. 1 1/2 - 2 minutter med dysetørkeren. Deretter er belegget gjennomherdnet og ugjennomsiktig hvitt.
- c) Belegget bestråles med infrarød stråling som stammer fra en mørk infrarød lampe i en avstand på ca. 25 cm fra platen. Etter ca. 1 1/2 minutt er belegget gjennomherdnet og ugjennomsiktig hvitt.
- d) Belegget herdes i induktiv-høyfrekvensfelt i 100 sekunder. Det resulterer igjen i et ugjennomsiktig hvitt belegg.

P a t e n t k r a v

Flytende beleggmateriale på basis av umettede polyestere og kopolymeriserbare monomerer samt vanlige herdingskatalysatorer og tilsetningsstoffer, som uten å inneholde dekkende pigmenter gir hvite eller ugjennomsiktige (opake) belegg ved herdning,

k a r a k t e r i s e r t v e d

at innholdet av kopolymeriserbare monomerer, særlig styren, er større enn innholdet av umettet polyester, og at beleggmaterialet ikke inneholder bestanddeler som opphever uforlikeligheten mellom de to faser som dannes ved herdningen.