

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 885014 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **885014**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C09D123/083
C09D 5/46
C08F210/02

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **01.11.1988**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **01.11.1988**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **04.05.1989**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

03.11.1987 DE 3737194

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • EC Erdölchemie Gesellschaft mit, Postfach 752002 5000 Köln 71, BRD, SAKSA, (DE)
2 • Bayer Aktiengesellschaft, 51368 Leverkusen, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Herwig, Jens, BRD, SAKSA, (DE)
2 • Burgdörfer, Hans-Heribert, BRD, SAKSA, (DE)
3 • Woltjes, Dieter, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Lakkaharts ja sen käyttö pulverilakkaukseen

Lackharts och dess användning vid pulverlackering

Lakkahartsit ja sen käyttö pulverilakkaukseen

5 Keksintö koskee uutta lakkahartsia, joka pohjautuu muunnettuun suurpaine-polyeteeniin (LDPE) ja jolla on aivan erityiset tarttuvuusominaisuudet, sekä sen käyttöä pulverilakkaukseen.

10 Ei ole ollut puutetta yrityksistä suojata muotokappaleita, erityisesti metallisia, ympäristön syövyttävien aineiden vaikutukselta huokeista, kemikaaleja kestävästä polymeereistä, kuten polyeteenistä tai polyvinyylikloridista, koostuvilla päällysteillä. Mainittujen polymeerien tartuntaominaisuudet ovat kuitenkin epätydyttävät, joten metallipintojen tapauksessa ilmenee alusruostumista eikä saavuteta todellista pitkäaikaissuojaa.

15 Etyleenistä ja tyydyttämättömistä karboksyylihapoista valmistettuja kopolymeereja tunnetaan jo (US-patenttijulkaisu 3 520 861). Happosisältö esitetään siinä 0,1-20 paino-%:ksi; kuitenkin ilmeisesti vasta noin 4 paino-%:n vähimmäismäärällä akryylihappoa saavutetaan
20 sellaiset tarttuvuusominaisuudet, jotka ovat riittävät sellaisten kopolymeerien käyttämiseksi päällystyksissä ja laminaattien valmistuksessa.

Taloudellisista syistä happokopolymeeria käytetään usein vain huokeamman polyolefiinin pohjusteena.
25 GB-patenttijulkaisussa 2 097 809 esimerkiksi kuvataan teräsputkien päällystämistä 0,25 mm paksulla pohjustekerroksella, joka koostuu propeeni-alkyyrihappokopolymeeristä ja 2,5 mm paksulla pintakerroksella, joka koostuu polypropeeni-polybut-1-eeniseoksesta.

30 Tyydyttämättömien karboksyylihappojen käyttäminen suurempina määrinä asettaa polymerointilaitteistolle suurempia vaatimuksia korroosionkestävyyden suhteen. Sen vuoksi on jo aikaisemmin tutkittu (US-patenttijulkaisu 3 132 120) tyydyttymättömien karboksyylihappojen t-butyyli-
35 liestereiden käyttöä polymeroinnissa tyydyttymättömien

karboksyylihappon tilalla. Polymeroinnin jälkeen täytyy silloin muodostaa pyrolyysillä, jossa lohkeaa isobuteenia, vapaa karboksyyli-ryhmä. Tällöinkin vaaditaan suurehko happosisältö, esimerkiksi 4,2 paino-% metakryylihappoa, riittävien tarttuvuusominaisuuksien vaavuttamiseksi.

Nyt on yllättäen havaittu, että muodostettaessa päällysteitä, jotka koostuvat muunnetusta polyeteenistä, hyvin pienet määrät polymeroitunutta tyydyttymätöntä karboksyylihappoa riittävät riittävien tartuntaominaisuuksien saavuttamiseen, kun päällystyksessä käytetään pulverilakkausta ja sellaisten hartsi-erien sulaindeksi säädetään lisäksi korkeahkaksi. Sellaisilla pulverilakkaukseen soveltuvilla muunnetuilla polyeteeneillä on lisäksi yllättävät ja ennalta saavistamattomat tarttuvuusominaisuudet, joita kuvataan tarkemmin jäljempänä.

Keksintö koskee siis pulverilakkaukseen soveltuva lakkahartsia, joka koostuu muunnetusta suurpaine-polyeteenistä ja jolle on tunnusomaista, että

a) se sisältää polymeroituneena 0,1-1 paino-% tyydyttymättömiä karboksyylihappoja kaikkien monomeerien yhteen lasketusta moolimäärästä ja/tai vastaavan määrin karboksyylihapoanhydridejä,

b) karboksyyli-ryhmien, jotka voivat myös olla anhydridi-ryhmistä syntyneitä, neutraloitumisaste on 0 %:sta vajaaseen 50 %:iin,

c) sen termoneerisisältö on 0-5 paino-% kaikkien monomeerien yhteen lasketusta moolimäärästä,

d) sen sulaindeksi on 20-200 g/10 minuuttia (190°C, 21,2 N) ja

e) sen raekoko on 1-600 µm.

Keksinnön mukainen lakkaharts sisältää polymeroituneena 0,1-1 paino-%, edullisesti 0,2-0,6 paino-%, yhtä tai useampaa tyydyttymätöntä karboksyylihappoa kaikkien monomeerien yhteen lasketusta moolimäärästä.

Sellaisia tyydyttymättömiä karboksyylihappoja ovat esimerkiksi akryylihappo, metakryylihappo, krotonihappo ja itakonihappo. Siinä tapauksessa, että käytetään kaksiarvoisia tyydyttymättömiä karboksyylihappoja, on keksinnön mukaan karboksyyliyhymien kaksinkertaisen lukumäärän vuoksi otettava huomioon vain puolet edellä mainitusta sisällöstä. Sellaisia kaksiarvoisia karboksyylihappoja ovat esimerkiksi maleiinihappo ja fumaarihappo. Keksinnön mukaan on lisäksi mahdollista käyttää kaksiarvoistakin tyydyttymättöntä karboksyylihappoa anhydridinsä muodossa; esimerkkinä sellaisesta mainittakoon maleiinihappoanhydridi. Edullisesti käytetään akryylihappoa, metakryylihappoa ja maleiinihappoanhydridiä.

Keksinnön mukainen lakkahartsia voidaan valmistaa polyeteenien tai polyeteenikopolymerien valmistuksessa käytetyillä suurpainemenetelmillä, jotka ovat alan ammatti-ihmiselle tuttuja. Mainittakoon tässä yhteydessä alueella 500-3000 bar, edullisesti alueella 1200-3000 bar, olevat paineet ja alueella 120-300°C edullisesti alueella 200-260°C, olevat lämpötilat. Polymerointi tapahtuu pääasiallisesti jatkuvatoimisesti adiabaattisesti toimivassa autoklaavissa, joka vastaa lähes ideaalisesti sekoittuvaa astiaan, tai vastaavassa autoklaavikaskadissa; autoklaavikaskadin tapauksessa voidaan käyttää hyväksi mahdollisuutta käyttää seuraavia autoklaaveja viipymäreaktoreina komonomerien täydellisen konversion saavuttamiseksi. Erityisen edullista on tällöin käyttää kahta sekoitettavaa autoklaavia sarjassa, jolloin toisessa reaktorissa on mahdollista saavuttaa lähes täydellinen komonomerien konversio. Monomeriseos voidaan luonnollisesti myös jakaa useana osavirtana autoklaavikaskadiin. Lisäksi polymerointi voidaan toteuttaa virtausputkessa tai autoklaavien ja virtausputken yhdistelmässä. Suurpainepolymerointi toteutetaan jonkin polymeraation radikaali-initiaattorin, esimerkiksi t-butyyliperaseteetin, di(t-amyyli)-

peroksidin, di(t-butyyli)peroksidin, t-butyylihydroperoksidin, t-amyyliperpivalaatin, butyyliper-2-etyyliheksanoaatin, t-butyyliperpivalaatin, t-butyyliperneodekanoaatin, t-butyyliperisononanoaatin, t-amyyliperneodekanoaatin tai t-butyyliperpentsoaatin, ollessa mukana.

Lisäämällä mukaan moolimassaa sääteleviä aineita, kuten tyydytettyjä tai tyydyttymättömiä hiilivetyjä tai oksöyhdisteitä, esimerkiksi etaania, propaania, propeenä, propaanaalia, asetonia, asetaldehydiä tai vastaavia, voidaan säätää moolimassa ja siten sulaindeksiä. Keksinnön mukaisen lakkahartsin sulaindeksi on 20-200 g/10 minuuttia (190°C, 21,2 N), edullisesti 40-120 g/10 minuuttia ja erityisen edullisesti 50-100 g/10 minuuttia.

Keksinnön mukainen lakkahartsin sisältää lisäksi 0-5 paino-% termonomeereja. Sellaisia termonomeereja ovat esimerkiksi vinyyliasetatti, akryylinitriili, hiilimonoksidi, rikkidioksidi, maleiinihappodiesterit, akryylihappoesterit ja metakryylihappoesterit sekä myös näiden aineiden seokset; edullisia termonomeereja ovat vinyyliasetatti ja vinyyliasetatti-hiilimonoksidiseokset. Siinä tapauksessa, että lakkahartsin sisältöön sel- laisia termonomeereja, voidaan mainita esimerkiksi 0,1-5 paino-%:n, edullisesti 0,1-4 mol-%:n, suuruinen sisältö.

Sellaisten termonomeerien polymeroimiseksi mukaan niitä lisätään edellä kuvatussa suurpainepolyme- roinnissa käytettävään eteenipanokseen jollakin alan ammatti - ihmiselle tavanomaisella tavalla. Termonomee- rien sisältyminen keksinnön mukaiseen lakkahartsin ei ole kuitenkaan pakollista ja ne voidaan siis jättää pois- kin, mikä ilmaistaan edellä mainitulla raja-arvol- la 0 (nolla) paino-%.

Karboksyyliryhmät voivat lisäksi olla keksinnön mukaisessa lakkahartsissa neutraloimattomassa muodossa tai osa niistä voi olla neutraloidussa muodossa. Ensin

mainittu muoto vastaa neutraloitumisastetta 0 %, kun taas toinen muoto vastaa jotakin nollasta poikkeavaa neutraloitumisastetta. Keksinnön mukaisen muunnetun LDPE:n neutraloitumisaste on yleensä nollasta vajaaseen 50 %:iin, esimerkiksi 0-49 %, kaikista esiintyvistä karboksyyli-ryhmistä. Nämä karboksyyli-ryhmät voivat myös olla happoanhydridiryhmistä syntyneitä.

Osittaisen neutraloitumisen tapauksessa neutraloitumisaste on edullisesti 5-40 %. Aivan erityisen edullisia tuloksia saavutetaan neutraloitumisasteella 10-30 %. Neutraloinnissa tulevat kysymykseen yksi-, kaksi- tai kolmiarvoiset kationit, kuten litium-, natrium-, kalium-, magnesium-, kalsium-, sinkki-, kupari- ja alumiini-ionit. Edullisesti käytetään yksi- tai kaksiarvoisia kationeja, aivan erityisen edullisesti natrium- tai sinkki-ioneja.

Edellä mainittuja tyydyttymättömiä happoja ja/tai happoanhydridejä lisätään eteenipanokseen, samoin kuin termonomeerejakin, jollakin alan ammatti-ihmiselle tutulla tavalla. Siinä tapauksessa, että osa karboksyyli-ryhmistä on kuvatulla tavalla neutraloituja, se voidaan toteuttaa eri tavoin. Niinpä esimerkiksi voidaan lisätä yhdestä tai useammasta tyydyttymättömästä karboksyylihaposta ja vastaavasta suolasta tai vastaavista suoloista koostuva seos, mikäli kyseinen seos on homogeeninen, eteenipanokseen - yhdessä mahdollisesti lisättävien termonomeerien kanssa tai niistä erillään - ennen kuin se menee suurpainereaktoriin. Monissa tapauksissa on kuitenkin tarkoituksenmukaista liuottaa käytettävät tyydyttymättömät karboksyylihapot ja niiden suolat johonkin liuottimeen. Tarkoitukseen soveltuvia liuottimia ovat esimerkiksi metanoli, etanoli, propanoli, isopropano, butanoli, isobutanoli, amyylialkoholi ja glykolit, mutta myös muut suurpainepolymeroinnin olosuhteissa stabiilit liuottimet, kuten dimetyyli-formamidi ja tetrahyd-

rofuraani; luonnollisesti voidaan myös käyttää näiden liuottimien seoksia. Käytettävänä liuottimen vähimmäismääränä mainittakoon määrä, joka mahdollistaa tyydyttymättömien karboksyylihapojen ja niiden suolojen homogeenisien liuoksen aikaansaannin. Liuottimen määrän ylärajan määrää taloudellinen harkinta, koska liuotin täytyy poistaa polymerointireaktioseoksesta. Usein kysymykseen tuleva määrä on 2-10 massaosaa liuotinta yhtä massaosaa kohden happo-suolaseosta, edullisesti 4-7 osaa liuotinta yhtä osaa kohden happo-suolaseosta.

On kuitenkin myös mahdollista tuoda polymerointireaktioon ensin vain tyydyttymätön happo tai sen anhydridi ja toteuttaa kuvattu neutralointi vasta valmiilla kopolymeerillä. Siinä tapauksessa valmis kopolymeeri voidaan käsitellä esimerkiksi perään kytketyssä seostusvaiheessa sopivilla edellä mainittujen metallikationien yhdisteillä, kuten metallioksideilla, metallihydroksideilla, metalliformiaateilla, metalliasetaateilla tai muiden helposti haihtuvien, orgaanisten (veden, muura-haishapon, etikkahapon, hiilihapon tai muiden helposti haihtuvien, orgaanisten tai epäorgaanisten happojen) vähäisen määrän vuoksi ne voidaan jättää kopolymeeriin suorittamatta erityistä kaasun poistoa kopolymeerista. Eräässä edullisessa muodossa sellainen jälkireaktio toteutetaan suurpaine polymeroinnin poistoekstruuderissa.

Keksinnön mukaisella lakkahartsilla on yllättävät, ennalta odottamattomat tartuntaominaisuudet. Lakkahartsilla saavutetaan pulverilakkauksen muodossa käytettynä tarttuvuusarvot, jotka muuten saavutetaan ainoastaan 3-10 %:n happosisällöllä. Keksinnön mukaiseksi säädettävä lakkahartsin sulaindeksi takaa tällöin pulverilakan hyvän kulkeutumisen myös pinnan epätasaisuuksiin, kuten huokosiin ja uurteisiin. Tällöin saavutetaan myös vaikeasti tavoitettavissa olevat kohdat ja saadaan ne

peitettyiksi suurella varmuudella ja siten esimerkiksi
 suojatuiksi korroosiota vastaan. Tehokas pintakosketus
 edistää tällöin tarttumista lakattavan alustan pintaan.
 Pulverilakkauksina mainittakoon tässä esimerkiksi lak-
 5 kaus pyörremenetelmällä, sähköstaattinen lakkaus ja lak-
 kaus ns. liekkisuihkumenetelmällä. Tätä varten raekoko
 säädetään 1-600 μ m:ksi, edullisesti 3-400 μ m:ksi ja eri-
 tyisen edullisesti 5-300 μ m:ksi. Molempien jälkimmäis-
 ten lakkausmenetelmien yhteydessä käytetään edullisesti
 10 edellä ensin ilmoitetun vaihteluvälin alapäässä olevia
 raekokoja. Lakattavina alustoina tulevat kysymykseen
 metallista, lasista, keraamisesta aineesta, synteetti-
 sestä aineesta tai muista valmistetut pinnat. Erityisen
 tärkeä on metallipintojen lakkaus keksinnön mukaista
 15 lakkahartsia käyttäen.

Keksintö koskee siksi lisäksi menetelmää muoto-
 kappaleiden pulverilakkaamiseksi synteettisillä lakka-
 hartseilla, jolle menetelmälle on tunnusomaista edellä
 kuvatun muunnetun suurpaineepolyeteenin (LDPE) käyttö
 20 sellaisena lakkahartsina.

Saavutettavissa olevat erinomaiset tarttuvuus-
 arvot ja vaikeastikin tavoitettavissa olevien kohtien
 saavuttaminen selittävät keksinnön mukaisen muunnetun
 LDPE:n käytöllä lakkahartsina saavutettavan pulveri-
 25 lakkauksen paremmuuden suhteessa substraattien päälly-
 stämiseen kalvoilla, laminoimalla, kastopäällystyksellä
 tai kuumasaumausmassoilla.

On yllättävästi havaittu, että lopulliset tartunta-
 arvot saavutetaan vasta tuntien tai jopa vuorokausien
 30 kuluttua. Tämä antaa mahdollisuuden poistaa keksinnön
 mukaisen lakkahartsin avulla muodostettu lakkakerros
 kyseisen ajanjakson kuluessa vaikeuksitta ja vahingoit-
 tamatta substraatin pintaa esimerkiksi virheellisen
 lakkauksen peruuttamiseksi tai korjaamiseksi; tämä yl-
 35 lättävä pienemmän alkutertunnan ominaisuus tekee myös

mahdolliseksi esimerkiksi suojata substraattien pintoja lakkauksella tilapäisesti ja paljastaa substraatin pinta sitten uudelleen poistamalla lakkakerros. Lopulliset tartunta-arvot ovat keksinnön mukaisen lakkahartsin tapauksessa noin $2,2 - 3 \text{ N/mm}^2$ kuorintavoimana, joka vaaditaan lakkakerroksen poistamiseksi substraatista, ilmaistuna. Tunnetuilla polyeteeni-(met)karyylihapo-
 5 kopolymeereilla, jotka sisältävät huomattavasti enemmän tyydyttymättöntä happoa, kuorintavoima on vain mitättömän vähän suurempi.

Keksinnön mukainen lakkaharts voidaan mukauttaa optimaalisella tavalla erilaisiin tarpeisiin. Edellä kuvattu termonomeerin lisäys aiheuttaa pulverilakkauksella aikaan saatavalle lakkakerrokselle voimakkaamman
 15 elastomeeriluonteen, joten myös substraatit, jotka ovat käyttönsä aikana alttiina tietylle deformaatiolle, voidaan lakata keksinnön mukaisella lakkahartsilla. Termonomeerin lisäys voi myös aiheuttaa lakkakerroksen alkutartunta-arvojen kohoamisen, mikä puolestaan voi sopia
 20 yhteen tiettyjen vaatimusten kanssa.

Karboksyyliryhmien osittainen neutralointi kohottaa lakkakerroksen sisäistä lujuutta. Osittainen neutraloituminen vaikuttaa kiinteässä tilassa ylimääräisten ionisidosten kautta siinä mielessä, että molekyyli silloittuu tai kasvaa, kun sen sijaan se on lähes havaitse-
 25 maton sulassa tilassa käytön yhteydessä.

Keksinnön mukainen pulverilakkaukseen soveltuva lakkaharts muodostaa erittäin taloudellisen vaihtoehtoon esimerkiksi tavanomaisilla kopolymeereilla, joissa tyydyttymättömien happojen osuus on kuitenkin suurempi, suoritettavalle laminoinnille. Myös pohjusteen käytöstä, johon liittyy kaksikerroslakkauksen suurempi
 30 käyttö, voidaan tällöin luopua. Keksinnön mukaisella pulverilakkaukseen soveltuvalle lakkahartsilla saavutetaan nimittäin edellä mainitut edulliset ominaisuudet

erittäin pienellä polymerointuneiden tyydyttymättömien happojen osuudella. Tämä vähäinen osuus vähentää sellaisen happojen syövyttävää vaikutusta, joten tuotantoprosessista voidaan muodostaa taloudellisesti edullinen.

- 5 Toiseksi tyydyttymättömien karboksyylihappojen, joiden hinta on moninkertainen suhteessa eteenin hintaan, vähäinen osuus alentaa raaka-ainekustannuksia. Kaikki nämä vaikutukset aiheuttavat sen, että keksinnön mukaisen pulverilakkaukseen soveltuvan lakkahartsin käyttö tekee
- 10 tästä liuottimettomasta ja siten ympäristystävällisestä menetelmästä taloudellisesti houkuttelevamman.

Esimerkit 1-6

- Taulukossa esitetyt monomeerivirrat kopolymeroitettiin lisäämällä kulloinkin PO:ta (t-butyyliperiso-oktanoaattia), APPV:tä (amyyliperpivalaattia) tai PN:ä (t-butyyliperisonanoaattia) kahdessa sarjaan kytketyssä, jatkuvalla läpivirtauksella toimivassa, tiivistysholkittomassa, sekoitettavassa 700 ml:n suurpaineautoklaavissa, jotka oli varustettu ideaalisella palautussekoituksella, reaktiopaineen ollessa kummassakin reaktorissa enintään 1850 bar. Monomeeriseos annosteltiin suhteessa 5:1 jaettuna reaktoreihin 1 ja 2. Reagoimaton eteeni poistettiin kopolyraatista perään kytketyssä paisuntaerottimessa.

- 25 Moolimassan säätämiseksi syöttövirtaan lisättiin propionaldehydiä (PRAL). Reaktiolämpötilaa säädeltiin initiaattorin määrän avulla.

Koeparametrit ja tuotteiden ominaisuudet on esitetty taulukossa.

- 30 Pulverilakkausta varten polymeerit jauhettiin keskimääräiseltä raekooltaan 160,um:n suuruisiksi.

Taulukko

Tyydyttymättömillä karboksyylihapoilla ja mahdollisesti vinyylasetaatilla
(VA) muunnettu suurpainepolyeteeni

Esi- merkki nro	Tyydytty-		Säätely-		Initiaattori		Lämpötila		Sula- indeksi
	Eteeni mätön (kg/h)	happo (g/h; laji)	VA:a (g/h)	aine (g/h; laji)	Reakto- ri 1 (g/h; laji)	Reakto- ri 2 (g/h; laji)	Reakto- ri 1 (°C)	Reakto- ri 2 (°C)	
1	40	78 MAS	-	232 PRAL	1,1 PO	0,2 PN	212	250	1,3/0,43 MAS 55
2	40	-	3770	113 PRAL	0,8 APPV	0,1 PN	180	230	9,7/3,4 VA 63
3	40	449 MAS	-	100 PRAL	1,9 PO	0,4 PN	212	250	10/3,51 MAS 66
4	40	61 MAS	3810	113 PRAL	1,2 APPV	0,1 PN	180	230	1,5/0,49 MAS 75
5	40	46 ACS	3830	118 PRAL	2,7 APPV	0,1 PN	180	230	+11,1/3,9 VA 0,65/0,26 ACS 74
6	40	80 ACS	-	205 PRAL	1,5 PO	0,1 PN	212	250	+11,8/4,1 VA ** 1,4/0,56 ACS 62

* MAS = metakryylihapo
ACS = akryylihapo

**Zn Neutraloitu 15 %:isesti Zn²⁺ :lla

15 % $\frac{Al^{3+}}{Zn^{2+}}$ ionomee-
rinä

Lakkahartsit levitettiin pyörremenetelmällä 2 mm paksulle säteilytetyille teräslevylle.

Esimerkki 1

- 5 Esilämmitys: 7 minuuttia 330°C:ssa
 Kasto aika: 6 sekuntia
 Sulatusaika: 7 sekuntia

Tuloksena oli sileä, kirkas, hyvin tarttuva lakkapäällyste, jonka tartunta lisääntyi selvästi varastointiajan kasvaessa.

- 10 Varastointiaika (vrk) 1/2 1 2 10 17
 Kuorintavoima (N/mm) 1,4 1,8 2,2 2,5 2,7

Esimerkki 2 (vertailuksi)

- 15 Esilämmitys: 8 minuuttia 320°C:ssa
 Kasto aika: 6 sekuntia
 Sulatusaika: 3 sekuntia

Tasainen ja kirkas päällyste, jonka paksuus oli 0,6 mm, oli poistettavissa DIN 53 289:n mukaisessa valssikuorintakokeessa 2 cm leveinä nauhoina. Kuorintavoima kasvoi varastointiajan myötä:

- 20 Varastointiaika (vrk) 1/2 1 2 10 17
 Kuorintavoima (N/mm) 1,2 1,35 1,4 1,5 1,5

Esimerkki 3 (vertailuksi)

- 25 Esilämmitys: 8 minuuttia 320°C:ssa
 Kasto aika: 6 sekuntia
 Sulatusaika: 4 sekuntia

Tuloksena oli päällyste, jonka paksuus oli 0,6 mm.
 Varastointiaika (vrk) 1/2 1 2 10 17
 Kuorintavoima (N/mm) 3,0 3,2 3,3 3,6 3,5

Esimerkki 4

- 30 Esilämmitys: 8 minuuttia 320°C:ssa
 Kasto aika: 6 sekuntia
 Sulatusaika: 4 sekuntia
 Varastointiaika (vrk) 1/2 1 2 10 17
 Kuorintavoima (N/mm) 1,1 1,6 2,2 2,25 2,2

- 35 Päällysteellä on polyeteenipohjaiselle lakkahartsille epätavallisen hyvä tarttuvuus metallipintaan.

Esimerkki 5

Esilämmitys: 8 minuuttia 320°C:ssa

Kastoaika: 6 sekuntia

Sulatusaika: 5 sekuntia

5	Varastointiaika (vrk)	1/2	1	2	10	17
	Kuorintavoima (N/mm)	1,8	2,3	2,5	2,6	2,8

Päällyys tarttuu erittäin hyvin metalliin ilman tartunta-ainetta ja on myös nelituntisen 60°C:isessä vedessä varastoinnin jälkeen (kuten muuten vasta hart-sit, joiden metakryylihapposisältö on noin 10 paino-%) poistettavissa ainoastaan huomattavan suurta voimaa käyttäen.

Esimerkki 6

Esilämmitys: 8 minuuttia 320°C:ssa

15 Kastoaika: 6 sekuntia

Sulatusaika: 6 sekuntia

Saadun tasaisen ionomeerin päällysteen, joka kasvoi olennaisesti varastointiajan kasvaessa kuten esimerkissä 1.

20	Varastointiaika (vrk)	1/2	1	2	10	17
	Kuorintavoima (N/mm)	1,3	1,9	2,3	2,7	2,8

Patenttivaatimukset:

1. Pulverilakkaukseen soveltuva lakkaharts, joka koostuu modifioidusta suuurpainepolyeteenistä (LDPE),
5 t u n n e t t u siitä, että

a) se sisältää polymeroituneena 0,1 - 0,6 mooli-%, edullisesti 0,2 - 0,6 mooli-%, tyydyttymättömiä karboksyylihappoja kaikkien monomeerien yhteen lasketusta moolimäärästä tai vastaavan määrän tyydyttämättömiä karboksyylihapoanhydridejä,
10

b) karboksyyliiryhmien neutraloitumisaste on 0 %:sta vajaan 50 %:iin,

c) sen termonomeeripitoisuus on 0 - 5 mooli-% kaikkien monomeerien yhteen lasketusta moolimäärästä,

15 d) sen sulaindeksi on 20 - 200 g/10 minuuttia (190 °C, 21,2 N), edullisesti 40 - 120 g/10 minuuttia ja erityisen edullisesti 50 - 100 g/10 minuuttia, ja

e) sen raekoko on 3 - 400 µm, edullisesti 5 - 300 µm.

20 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lakkaharts, t u n n e t t u siitä, että se sisältää polymeroitunena akryylihappoa ja/tai metakryylihappoa ja/tai maleiinihapoanhydridiä.

3. Patenttivaatimusten 1 tai 2 mukainen lakkaharts, 25 si, t u n n e t t u siitä, että se sisältää termonomeerina vinyyliaasettaattia tai vinyyliaasetatti-hiilimonoksidi-seosta 0,1 - 5 mooli-% kaikkien monomeerien yhteen lasketusta moolimäärästä.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen lakkaharts, 30 si, t u n n e t t u siitä, että karboksyyliiryhmien neutraloitumisaste on 5 - 40 %, edullisesti 10 - 30 %.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lakkaharts, 35 si, t u n n e t t u siitä, että se on valmistettu korkeapainepolyetyleenimenetelmällä 500 - 3000 barin paineessa ja 120 - 300 °C:n lämpötilassa ja radikaalipolymerointi-initiaattoreiden läsnäollessa.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lakkaharts, t u n n e t t u siitä, että sulaindeksi säädetään lisäämällä molekyylipainoa sääteleviä aineita.

5 7. Menetelmä muotokappaleiden päällystämiseksi syn-
teettisillä lakkahartseilla, t u n n e t t u siitä, että
lakkahartsina käytetään modifioitua suurpainepolyeteeniä
(LDPE), jolle on tunnusomaista, että

10 a) se sisältää polymeroituneena 0,1 - 0,6 mooli-%,
edullisesti 0,2 - 0,6 mooli-%, tyydyttymättömiä karboksyy-
lihappoja kaikkien monomeerien yhteen lasketusta moolimää-
rasta tai vastaavan määrän tyydyttymättömiä karboksyyli-
happoanhydridejä,

b) karboksyyli-ryhmien neutraloitumisaste on 0 %:sta
vajaaseen 50 %:iin,

15 c) sen termonomeeripitoisuus on 0 - 5 mooli-% kaik-
kien monomeerien yhteen lasketusta moolimäärästä,

d) sen sulaindeksi on 20 - 200 g/10 minuuttia
(190 °C, 21,2 N), edullisesti 40 - 120 g/10 minuuttia ja
erityisen edullisesti 50 - 100 g/10 minuuttia, ja

20 e) sen raekoko on 3 - 400 µm, edullisesti
5 - 300 µm.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että lakkaharts sisältää polyme-
roituneena akryylihappoa ja/tai metakryylihappoa ja/tai
maleiinihappoanhydridiä.
25

9. Patenttivaatimuksen 7 ja 8 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että lakkaharts sisältää termo-
nomeerina vinyylisetaattia tai vinyylisetaattihiilimo-
noksidiseosta 0,1 - 5 mooli-% kaikkien monomeerien yhteen
lasketusta moolimäärästä.
30

10. Jonkin patenttivaatimuksen 7 - 9 mukainen mene-
telmä, t u n n e t t u siitä, että karboksyyli-ryhmien
neutraloitumisaste on 5 - 40 %, edullisesti 10 - 30 %.

Missing
part

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

864713 (LOSF 210/02), 854607 ja 854608 (LOSF 255/02)Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:FI K 90879 (LOSF 210/02), H 854607 ja H 854608 (LOSF 255/02)
(Väst. Patent. 80892 ja 80893)

CH

DE

DK

FR

GB

NO

SE

K 452769 (LOSF 210/02)

US

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron
eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Walter Pöhl - G. Loh

Allekirjoitus