(19) REPUBLIKA SLOVENIJA
Urad RS za varstvo industrijske lastnine

(10) SI 9200096 A

(12) PATENT

(21) Številka prijave: 9200096
(22) Datum prijave: 29.05.1992

(51) MPK[5]: C08L 67/00, C09D 167/00, C09D 5/03, C08K 5/09, C08K 5/16, C08G 81/00, C08G 63/12

(45) Datum objave: 31.12.1992

(30) Prednost: 29.05.1991 US 706816

(72) Izumitelj: HAMMERTON DAVID ALAN, Virginia Beach, VA 23454, US;
KRONBERGER KARLHEINZ, Philadelphia, Pennsylvania 19119, US

(73) Nosilec: ROHM AND HAAS COMPANY, Independence Mall West, Philadelphia, Pennsylvania 19105, US

(74) Zastopnik: PATENTNA PISARNA D.O.O., Čopova 14, p.p. 322, 61000 Ljubljana, SI

(54) TOPLOTNO TRDLJIV PRAHAST PREMAZNI SESTAVEK

(57) Opisan je toplotno trdljiv prahast premazni sestavek, ki ima izboljšane optične lastnosti in odpornost proti vremenskim vplivom, kot sijaj, pomarančno lupino in jasnost slike (DOI), pri čemer ohrani druge fizikalne lastnosti, kot prožnost, trajnost, odpornost proti topilom in proti koroziji. Sestavek obsega reaktivno zmes poliestra, ki vsebuje skupine karboksilne kisline, materiala, ki vsebuje skupine manokarboksilne kisline, in beta-hidroksialkilamidnega trdila in/ali epoksi funkcionalnega premreževalnega trdila. Ta premazni sestavek se uporablja pri barvanju kovinskih podlog.

SI 9200096 A

ROHM AND HAAS COMPANY

Toplotno trdljiv prahast premazni sestavek

Pričujoči izum se nanaša na toplotno trdljiv prahast premazni sestavek. Podrobno se pričujoči izum nanaša na prahast premazni sestavek z izboljšanimi optičnimi lastnostmi, kot izboljšanim sijajem, manjšo pomarančno kožo in povečano jasnostjo slike DOI (Distinctness of Image).

V stroki je znano, da so prahasti premazni sestavki uporabni pri barvanju kovinskih podlag. Taki premazni sestavki so nadvse zaželeni, ker njihova uporaba močno zmanjša ali lahko celo odpravi organska topila v tekočih barvah. Če prahaste premazne sestavke strjujejo s segrevanjem, oddajajo v okolje, ki jih obdaja, malo, če sploh kaj, hlapnega materiala. To je pomembna prednost pred tekočimi barvami, pri katerih organsko topilo izhlapeva v ozračje, če barvo sušijo s segrevanjem. Prav tako je v stroki znano, da je mehanizem trdenja prahastega premaza važen vidik prahastih premaznih sestavkov.

Za zunanjo trajnost so prahaste premazne sestavke iz stanja tehnike formulirali s poliestrskim ali akrilnim polimerom, ki vsebuje skupine karboksilne kisline, materialom, ki vsebuje skupine dikarboksilne kisline, in β-hidroksialkilamidnim trdilom. Ti prahasti premazni sestavki in trdilni sistemi so veljali kot stabilni in so imeli dobre fizikalne lastnosti.

Vendar pa prahasti premazni sestavki in trdilni sistemi iz stanja tehnike niso imeli dobrih optičnih lastnosti. Zato je smoter pričujočega izuma premagati ta problem,

pri čemer pa bi ohranili druge zaželene fizikalne lastnosti takih sestavkov in sistemov.

Rešitev tega problema, ki jo zagotavlja pričujoči izum, je toplotno trdljiv prahast sestavek (in njegov trdilni mehanizem, ki je z njim v zvezi), ki obsega poliestrski polimer, ki vsebuje kislinske skupine, material, ki vsebuje skupine monokarboksilne kisline, in specifično trdilo, v katerem je prisotna določena množina materiala, ki vsebuje skupine monokarboksilne kisline.

Tako je v skladu s pričujočim izumom zagotovljen toplotno trdljiv prahast premazni sestavek, ki obsega poliester, ki vsebuje skupine karboksilne kisline, material, ki vsebuje skupine monokarboksilne kisline, in trdilo, v katerem je trdilo β-hidroksialkilamidno trdilo in/ali epoksi funkcionalno premreževalno trdilo in v katerem je material, ki vsebuje skupine monokarboksilne kisline, prisoten v množini od okoli 0,5 do okoli 15 mas.% glede na maso poliestra.

Trdilni sistem v smislu pričujočega izuma nudi v primerjavi s sistemi iz stanja tehnike izboljšane optične lastnosti, pri tem pa ohrani druge zaželene fizikalne lastnosti. Poleg tega ima toplotno trdljivi prahasti sestavek v skladu s pričujočim izumom v primerjavi s sestavki iz stanja tehnike izboljšane optične lastnosti, brez neugodnih učinkov na druge fizikalne lastnosti, kot so prožnost, trajnost in odpornost proti topilom in koroziji.

Zlasti imajo prahasti premazni sestavki v smislu izuma izboljšane optične lastnosti, kot sijaj, pomarančno kožo in DOI (jasnost slike), pri tem pa ohranijo druge fizikalne lastnosti, kot stabilnost pri skladiščenju (t.j., če jih izpostavimo toploti, se ne skepijo), prožnost, trdoto, odpornost proti topilom in odpornost proti koroziji, poleg tega pa še dobro kombinacijo drugih fizikalnih lastnosti, kot so trdota, odpornost na udarce in kemična odpornost ter sposobnost za ponovno premazovanje.

Prahasti premazi v smislu pričujočega izuma so primerni za uporabo pri običajnih industrijskih premazih, premazih za stroje in opremo, zlasti premazih za kovine, kot so kovinske posode, orodje, avtomobilski deli ipd. Poleg tega lahko uporabimo prahaste premazne sestavke v filmih, vlaknih, barvah, lakih, firnežih, podih brez špranj, tesnilnih materialih in impregnacijskih materialih.

V skladu s pričujočim izumom je zagotovljen toplotno trdljiv prahast premazni sestavek. Tipično obsega sestavek poliester, ki vsebuje skupine karboksilne kisline in ima Tg (temperatura steklastega prehoda) od okoli 30°C do okoli 85°C in kislinsko število od okoli 20 do okoli 80, β-hidroksialkilamidno trdilo in monokarboksilno kislino za izboljšanje videza in lastnosti proti atmosferilijam.

Sestavek lahko vključuje tudi epoksi funkcionalno trdilo, kot triglicidil izocianurat (TGIC) ali zmesi TGIC in hidroksialkilamidnega trdila.

Sestavek lahko vključuje tudi kislinsko funkcionalen akrilni polimer, epoksi funkcionalno ali hidroksialkilamidno trdilo in monofunkcionalno karboksilno kislino za izboljšanje lastnosti videza.

Prahasti premazni sestavki v smislu pričujočega izuma obsegajo temeljito mešanico več materialov. Vendar pa so v prahastem premaznem sestavku v smislu tega izuma tri bistvene sestavine, namreč poliester, ki vsebuje skupine karboksilne kisline, druga karboksilna skupina, izbrana med skupinami alifatskih ali aromatskih monokarboksilnih kislin, vključno z njihovimi zmesmi, in β-hidroksi-alkilamidno trdilo. Dodatek skupine monokarboksilne kisline pomembno izboljša optične lastnosti, kot so sijaj, pomarančna lupina in DOI.

Med poliestri, ki vsebujejo skupine karboksilne kisline, ki jih lahko uporabimo, so tisti, ki temelje na kondenzacijski reakciji alifatskih poliolov, vključno cikloalifatskih poliolov, z alifatskimi in/ali aromatskimi polikarboksilnimi kislinami in anhidridi.

Primeri primernih alifatskih poliolov vključujejo 1,2-etandiol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,6-heksandiol, neopentil glikol, cikloheksan dimetanol, trimetilolpropan ipd. Primerne polikarboksilne kisline in anhidridi vključujejo jantarno kislino, adipinsko kislino, azelainsko kislino, sebacinsko kislino, tereftalno kislino, izoftalno kislino, tetrahidroftalno kislino, heksahidroftalno kislino, trimelitinsko kislino in anhidride takih kislin.

Poliol in kislino ali anhidrid presnovimo s prebitkom kisline nad alkoholom tako, da nastane poliester, ki ima proste karboksilne skupine. Prednostno bo imel poliester, ki vsebuje skupine karboksilne kisline, kislinsko število od okoli 20 do okoli 80, bolj

prednostno od okoli 20 do okoli 45, in bo pri sobni temperaturi trden. Prednostno je za poliester značilno, da ima Tg od okoli 30°C do okoli 85°C, prednostno od okoli 40°C do okoli 75°C.

Tg nekega polimera je merilo za trdoto in tekočnost taline (melt flow) polimera. Čim višja je Tg, tem manjša je tekočnost taline in tem trši je premaz. Tg je opisana v Principles of Polymer Chemistry (1953), Cornell University Press. Tg lahko dejansko izmerimo ali pa jo lahko izračunamo, kot opisuje Fox v Bull. Amer. Physics Soc., 1, 3, str. 123 (1956). Tg, kot jo uporabljamo tukaj, se nanaša na dejansko izmerjene vrednosti. Za merjenje Tg nekega polimera lahko uporabimo diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) (hitrost segrevanja: 10°C na minuto, pri čemer vzamemo Tg kot prvo točko utekočinjenja). Če je Tg poliestra pod 30°C, lahko polimer in prahasti premazni sestavek, ki vključujeta tak polimer, nagibata k temu, da sta lepljiva in da je z njima težko rokovati. Če je Tg nad 85°C, je tekočnost taline poliestra nizka in premaz ima lahko reven videz.

Druga bistvena sestavina v prahastih premaznih sestavkih v smislu izuma je β-hidroksialkilamid. β-hidroksialkilamid je trdilo za kislinsko funkcionalni poliester. β-hidroksialkilamid lahko pomaga zagotoviti mrežo zamreženega polimera, ki je trd, trajen, odporen proti koroziji in odporen proti topilom. Domnevamo, da β-hidroksialkilamidi trdijo premaz preko reakcije zaestrenja s poliestrom, ki vsebuje karboksi, da se tvorijo mnogotere estrske vezi. Hidroksilna funkcionalnost β-hidroksialkilamida naj bo povprečno najmanj dve, prednostno več kot dve (2) in bolj prednostno od več kot dve (2) pa do štiri (4), da dobimo optimalen trdilni odziv.

Pri pripravljanju akrilnega polimera, ki vsebuje kislinske skupine, zmešamo skupaj različne monomere in jih presnovimo z običajnimi postopki s prostimi radikali inicirane polimerizacije. Med prostoradikalskimi iniciatorji, ki jih lahko uporabimo, so benzoil peroksid, terc.butil hidroperoksid, diterc.butil peroksid, azobis(2-metilpropionitril) itd.

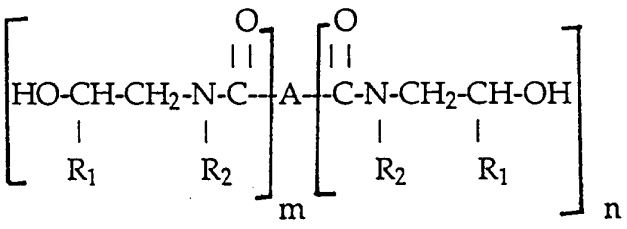
Uporabimo lahko tudi sredstva za prenos verige, kot merkaptopropionsko kislino. Polimerizacijo izvedemo prednostno v raztopini ob uporabi topila, v katerem so monomeri topni, kot toluena ali ksilena.

Ob koncu polimerizacije izženemo iz reakcijske zmesi hlapne snovi, npr. tako, da jo damo pod vakuum, da odstranimo organsko topilo in ponovno pridobimo polimer kot trden material.

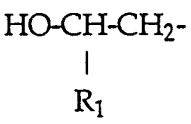
Alternativno lahko polimer oborimo in nato posušimo. Običajno bo vseboval polimer, iz katerega smo izgnali hlapne snovi, manj kot 1 mas.% materialov, ki so pri temperaturah, ki jih uporabljamo za sušenje premazov, hlapni.

Polimer, ki vsebuje kislinske skupine, je lahko tudi akrilni polimer, pripravljen s polimerizacijo v emulziji, polimerizacijo v suspenziji, polimerizacijo v masi ali z njihovimi primernimi kombinacijami, kot je opisano v US-A-4,727,111. Te tehnike so v stroki znane.

Prednostne β-hidroksialkilamidne materiale lahko strukturno upodobimo takole:



kjer je R_1 H ali C_1-C_5 alkil; R_2 je H, C_1-C_5 alkil ali



kjer je R_1 tak, kot je opisano zgoraj; A je vez, monovalenten ali polivalenten organski radikal, izveden iz nasičenega, nenasičenega ali aromatskega ogljikovodika, vključno substituirani ogljikovodični radikali, ki vsebujejo od 2 do 20 atomov ogljika, m je 1 ali 2, n je 0 ali 2, in m + n je najmanj 2, prednostno več kot 2, običajno v območju od 2 pa tja do in vključno 4.

Prednostno je A alkilenski radikal-$(CH_2)_x$-, kjer je x od 2 do 12, prednostno od 4 do 10.

β-hidroksialkilamid lahko pripravimo s presnovo nižjega alkil estra ali zmesi estrov karboksilnih kislin z β-hidroksialkilamidom pri temperaturi med sobno temperaturo in tja do okoli 200°C v odvisnosti od izbire reaktantov in prisotnosti ali odsotnosti katalizatorja. Primerni katalizatorji vključujejo bazične katalizatorje, kot natrijev metoksid, kalijev metoksid, natrijev butoksid, kalijev butoksid, natrijev hidroksid, kalijev hidroksid ipd., ki so prisotni v množinah okoli 0,1 do okoli 1 mas.% glede na maso alkil estra.

Da dosežemo najbolj učinkovito trdenje prahastega premaznega sestavka, je razmerje med ekvivalenti β-hidroksi-alkilamida (ekvivalenti hidroksi) in poliestra, ki vsebuje karboksi (ekvivalenti karboksilne kisline), prednostno od okoli 0,6 do 1,6:1, bolj prednostno od 0,8 do 1,3:1. Razmerja zunaj območja 0,6 do 1,6:1 so nezaželena zaradi slabega trdenja.

Prahasti premazni sestavek lahko vključuje tudi material, ki vsebuje skupino monokarboksilne kisline, izbrane med alifatskimi kislinami, vključno stearinsko, miristinsko, palmitinsko, fenoksiocetno, fenoksipropionsko, krotonsko, benzilno in mandljevo kislino; aromatskimi kislinami, vključno benzojsko, toluojsko (orto, meta in para), acetilsalicilno, salicilno, metoksibenzojsko (janeževo), izopropilbenzojsko in cimetovo kislino; cikloalifatske vključujejo cikloheksan karboksilno kislino, ciklopentan karboksilno kislino in furojsko kislino; oligomere monokislin, kot prikrito alifatsko dikarboksilno kislino (npr. monometil ester adipinske ali sebacinske kisline), ali poliester s funkcionalnostjo prikrite kisline; ali oligomerne poliestre, kot poli(kaprolakton) ali poli(kaprolaktam) ipd. Poleg tega lahko uporabimo monofunkcionalno karboksilno kislino v tekoči obliki. Ta monokislinski material izboljša optične lastnosti, kot sijaj, pomarančno lupino in DOI, in lahko zagotovi v dobljenem premazu tudi dodatno prožnost in/ali udarno žilavost.

Prednostno je material, ki vsebuje skupine monokarboksilne kisline, stearinska kislina, benzojska kislina, cimetova kislina ali furojska kislina.

Prahasti premazni sestavek lahko nadalje vključuje material, ki vsebuje skupine

polikarboksilne kisline, izbran iz skupine C_4-C_{20} alifatskih polikarboksilnih kislin, polimernih polianhidridov, poliestrov z nizko molekulsko maso, ki imajo kislinsko ekvivalentno maso od okoli 150 do okoli 600, in njihove zmesi.

Med alifatskimi polikarboksilnimi kislinami, ki jih lahko uporabimo, so vključene dikarboksilne kisline, kot adipinska kislina, subarinska kislina, azelainska kislina, sebacinska kislina in dodekandiojska kislina.

Prednostno vsebuje alifatska dikarboksilna kislina sodo število ogljikov.

Premazni sestavek lahko vsebuje tudi določene druge dodatke, ki so tipično vključeni v prahaste premazne sestavke, kot pigmente, sredstva za kontrolo tekočnosti, sredstva proti "razcvetanju" (anti-popping agents), dodatke za sipkost in svetlobne stabilizatorje.

Da bi dali prahastim premaznim sestavkom primerno barvo, lahko vključimo v premazni sestavek pigment, tipično v množini od okoli 1 do okoli 50 mas.% glede na skupno maso prahastega premaznega sestavka. Pigmenti, ki so primerni za prahaste premazne sestavke, so lahko organski ali anorganski in lahko vključujejo bazični svinčev silikat kromat, titanov dioksid, ultramarinsko modrilo, ftalocianinsko modrilo, ftalocianinsko zeleno barvilo, saje, črni železov oksid, kromov zeleni oksid, feritno rumeno barvilo in quinto rdeče barvilo.

Primerna sredstva za kontrolo tekočnosti so akrilni polimeri ali kopolimeri, kot polilavril akrilat, polibutil akrilat, poli(2-etilheksil) akrilat, poli(etilakrilat-ko-2-etilheksil akrilat), polilavril metakrilat, poliizodecil metakrilat ipd., in fluorirani polimeri, kot estri polietilen glikola ali polipropilen glikola s fluoriranimi maščobnimi kislinami, npr. ester polietilen glikola z molekulsko maso nad okoli 2500 in perfluoro-oktanojske kisline. Kot sredstva za kontrolo tekočnosti lahko uporabimo tudi polimerne siloksane z molekulskimi masami nad 1000, npr. polidimetilsiloksan ali poli(metilfenil) siloksan.

Sredstva za kontrolo tekočnosti lahko pomagajo pri zmanjšanju površinske napetosti med segrevanjem prahu in pri odpravljanju nastanka kraterjev. Na splošno bo sredstvo za kontrolo tekočnosti, če ga uporabimo, prisotno v množinah od okoli 0,05

do okoli 5 mas.% glede na skupno maso prahastega premaznega sestavka.

Sestavkom lahko dodamo sredstva proti razcvetanju, da omogočimo kateremukoli hlapnemu materialu, ki je prisoten, da med žganjem izhlapi iz filma. Zelo prednostno sredstvo za razplinjenje je benzoin, in če ga uporabimo, je prisoten v množinah od okoli 0,5 do okoli 3 mas.% glede na skupno maso prahastega premaznega sestavka.

Prahasti premazni sestavki lahko prednostno vsebujejo tudi sredstva, ki absorbirajo UV, kot TINUVIN® (ki ga prodaja in ki je zaščitena blagovna znamka družbe Ciba-Geigy). Če ga uporabljamo, je TINUVIN® tipično prisoten v sestavkih v množinah od okoli 0,5 do okoli 6 mas.% glede na skupno maso prahastega premaznega sestavka.

Poleg tega lahko vsebuje prahasti premazni sestavek bele saje (pirogeni SiO_2) ali podobno kot dodatek za sipkost prahu, da zmanjšamo sprijemanje prahu med skladiščenjem. Primer za bele saje prodaja Cabot Corporation pod blagovno znamko CAB-O-SIL® . Dodatek za sipkost prahu, če ga uporabimo, je na splošno prisoten v množinah od okoli 0,1 do okoli 0,5 mas.% glede na skupno maso prahastega premaznega sestavka. Dodatek za sipkost prahu na splošno dodamo prahastemu premaznemu sestavku v obliki delcev po pripravi zmesi v obliki delcev.

Toplotno trdljive prahaste premazne sestavke pripravimo z zmešanjem sestavin premaznega pripravka v talini. To lahko izvedemo tako, da najprej zmešamo v mešalniku za suho mešanje z velikim strigom ali veliko intenzivnostjo, npr. v Henschellovem mešalniku, in nato mešamo zmes v talini v ekstruderju, npr. dvopolžnem ekstruderju Werner-Pfleiderer ZK-30, pri temperaturi od okoli 80°C do okoli 130°C. Ekstrudat nato ohladimo in zmeljemo v prah. Prahasti premazni sestavek lahko nanesemo direktno na kovinske, kot jeklene ali aluminijeve, steklene, plastene ali z vlakni ojačane plastene podlage.

Prah lahko nanašamo z elektrostatičnim brizganjem (s koronskim razelektrenjem ali triboelektrično) ali z uporabo fluidiziranega sloja. Elektrostatično brizganje je prednostno. Prahasti premazni sestavek lahko nanesemo z enkratnim ali z večkratnim nanašanjem, da zagotovimo debelino filma po sušenju okoli 1,27-12,7 x 10^{-3} cm (0,5 do okoli 5 x10^{-3} cole). Da zagotovimo visokokvalitetno končno obdelavo ob razumnih

stroških, je debelina prahastega premaza prednostno od okoli 3,05 - 10,2 x 10^{-3} cm (1,2 do okoli 4 x 10^{-3} cole), prednostno od okoli 3,56-7,62 x 10^{-3} cm(1,4 do okoli 3 x 10^{-3} cole).

Podlago, ki jo je treba premazati, lahko pred nanašanjem prahu predgrejemo, s čimer pomagamo enakomernejšemu nanašanju prahu. Po nanašanju prahu lahko s prahom premazano podlago žgemo tipično pri okoli 149°C do 204°C (300°F do okoli 400°F) okoli 5 do okoli 60 minut, prednostno okoli 20 do okoli 40 minut.

Pričujoči izum bomo sedaj opisali samo za primer.

Naslednji primeri vključujejo pripravo različnih hidroksi-alkilamidnih trdil, poliestrskih polimerov s funkcionalnostjo karboksilne kisline, akrilnih polimerov s funkcionalnostjo karboksilne kisline, obdelanih z monokarboksilnimi kislinami, ki se uporabljajo pri pripravi toplotno trdljivih prahastih premaznih sestavkov v smislu izuma.

V naslednjih primerih smo izvedli tele testne postopke.

(1) Udarno trdnost smo merili s preskuševalnikom Gardner Impact Tester. Preslojene plošče smo izpostavili naraščajočemu številu udarcev, dokler premaz ni počil; na ploščo smo udarjali na preslojeni strani, t.j. z neposrednimi udarci, pa tudi na strani plošče, ki je obrnjena stran od preslojene strani, t.j. z udarci z nasprotne strani. Rezultati so navedeni v x 0,87 cm-kg (cola-funt), kar temelji na izračunu, da je 1,15 cm-kg enakovredno 1 cola-funt.

(2) Izmenični pregibni preizkus je obsegal pregibanje preslojenih plošč (1 3,81 x 30,48 cm (1 1/2"x12")) za 180° tako, da se je plošča preganila na pol, in preveritev, ali je vzdolž pregiba prišlo do razpokanja z odluščenjem.

(3) Svinčnikovo trdoto smo določili tako, da smo vzeli svinčnike naraščajoče trdote (od F do 3H) in poskušali napraviti razo v premaz. Trdoto prvega svinčnika, ki bo razil premaz, navedemo kot svinčnikovo trdoto filma.

(4) Sijaj pri 20° in sijaj pri 60° smo izmerili z merilniki sijaja, ki jih izdeluje Gardner

Instrument Company.

(5) Pomarančno lupino smo ocenili vizualno na trdilnih ploščah in jo uvrstili v skladu s stopnjo prisotne grobosti površine.

(6) Jasnost slike smo izmerili ob uporabi aparature, ki odbija polkrožne slike različne velikosti na površini plošče. Velikost slik, ki so na plošči jasno vidne, določa podano vrednost DOI.

Primer 1: Priprava prahastega premaza (belo pigmentiranega)

Pigmentiran prahast premazni sestavek, ki vsebuje β-hidroksialkilamidno premreževalno sredstvo, poliester, ki vsebuje karboksilno kislino in različne množine monofunkcionalne karboksilne kisline, pripravimo takole. Za primer navajamo podoben sistem brez monofunkcionalne karboksilne kisline. Vse vrednosti so v odstotkih celotnega sestavka.

Sestavina	Vzorec					
	A	B	C	D	E	F
Poliester, ki vsebuje skupine karboksilne kisline[1]	55,81	55,94	54,95	53,48	52,04	49,90
hidroksilalkilamid	2,94	3,03	3,20	3,42	3,59	3,86
Modaflow III[2]	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
stearinska kislina	----	0,28	1,10	2,15	3,12	4,99
benzoin	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
titanov dioksid	40,00	39,49	39,50	39,50	40,00	40,00

Opombe:

1. Poliester s kislinskim številom okoli 34, ki ga kot Grilesta V76-12 prodaja EMS-American Grilon, Inc.
2. Modaflow III je akrilni kopolimer na kremeničnem nosilcu in ga prodaja

Monsanto Company.

Sestavine sestavka smo prehodno mešali v Henschlovem visoko-intenzivnem mešalniku pri 1800 vrt./min 1 minuto, nato pa ekstrudirali v ekstruderju Werner in Pfleiderer ZSK-30 pri 110°C. Ekstrudate smo nato ohladili, zdrobili, zmleli v kladivarju Micropul, presejali skozi sito 140 mesh in s pištolo Volstatic elektrostatično nabrizgali na podlage iz Bonderita 1000. Trdenje prahastih premazov smo izvajali v peči s prisilnim obtokom zraka pri 180°C 20 minut. Mehanske in optične lastnosti teh premazov so podane v tabeli 1 spodaj.

Tabela 1

Vzorec	% kisline[1]	Sijaj 20/60	DOI[2]	Pomarančna lupina[3]	Udarec neposredno/ z nasprotne strani	Izmenični pregibi	Svinčnik
A	0	75/90	40	4	>160/>160	T-O	H
B	0.5	80/93	40	4-5	>160/>160	T-O	H
C	2	80/94	45	6	>160/>160	T-O	H
D	4	82/96	60	6	>160/>160	T-O	H
E	6	88/98	65	7	>160/>160	T-O	H
F	10	84/100	70	8-9	>160/>160	T-O	H

Opombe:

1. Procent kisline temelji na poliestrski smoli.
2. Lestvica za DOI je 0-100, pri čemer je 100 = najboljše.
3. Lestvica za pomarančno lupino je 0-10, pri čemer je 10 = najboljše.

Primer 2: Priprava prahastega premaza (belo pigmentiranega)

Pigmentiran prahast premazni sestavek, ki vsebuje triglicidilizocianuratno premreževalno srestvo, poliester, ki vsebuje karboksilno kislino, in različne množine monofunkcionalne karboksilne kisline, pripravimo takole. Za primerjavo podajamo podoben sistem brez monofunkcionalne karboksilne kisline. Vse vrednosti so procenti celotnega sestavka.

Sestavine	Vzorec		
	A	B	C
Poliester, ki vsebuje skupine karboksilne kisline[1]	55,8	53,93	52,61
triglicidilizocianurat[2]	4,20	4,24	4,55
Modaflow III[3]	0,75	0,75	0,75
stearinska kislina	----	1,08	2,10
benzoin	0,50	0,50	0,50
titanov dioksid	40,00	39,50	39,49

Opombe:

1. Poliester s kislinskim številom okoli 34, ki ga kot Grilesta V76-12 prodaja EMS-American Grilon, Inc.
2. Prodaja Ciba-Geigy Corp. kot Araldite PT-810.
3. Modaflow III je akrilni kopolimer na kremeničnem nosilcu in ga prodaja Monsanto Company.

Sestavine sestavka smo prehodno mešali v Henschlovem visoko-intenzivnem mešalniku pri 1800 vrt./min 1 minuto, nato pa ekstrudirali v ekstruderju Werner in Pfleiderer ZSK-30 pri 110°C.

Ekstrudate smo nato ohladili, zdrobili, zmleli v kladivarju Micropul, presejali skozi sito 140 mesh in s pištolo Volstatic elektrostatično nabrizgali na podlage iz Bonderita 1000.

Trdenje prahastih premazov smo izvajali v peči s prisilnim obtokom zraka pri 180°C 20 minut.

Mehanske in optične lastnosti teh premazov so podane v tabeli 2 spodaj.

Tabela 2

Vzorec	% kisline[1]	Sijaj 20/60	DOI[2]	Pomarančna lupina[3]	Udarec neposredno/ z nasprotne strani	Izmenični pregibi	Svinčnik
A	0	75/91	40	4	>160/>160	T-O	H
B	2	82/93	60	4-5	>160/>160	T-O	H
C	4	83/97	60-70	7	>160/>160	T-O	H

Opombe:

1. Procent kisline temelji na poliestrski smoli.
2. Lestvica za DOI je 0-100, pri čemer je 100 = najboljše.
3. Lestvica za pomarančno lupino je 0-10, pri čemer je 10 = najboljše.

Primer 3: Priprava prahastega premaza (modro pigmentiranega)

Pigmentiran prahast premazni sestavek, ki vsebuje β-hidroksialkilamidno premreževalno sredstvo, poliester, ki vsebuje karboksilno kislino, in monofunkcionalno karboksilno kislino, pripravimo takole. Za primerjavo podajamo podoben sistem brez monofunkcionalne karboksilne kisline. Vse vrednosti so procenti celotnega sestavka.

Sestavine	Vzorec A	Vzorec B
Poliester, ki vsebuje skupine karboksilne kisline[1]	58,6	82,65
triglicidilizocianurat[2]	4,7	5,17
Modaflow III[3]	1,0	1,0
stearinska kislina	----	2,48
benzoin	0,7	0,7
titanov dioksid	5,69	5,69
BT-417[3]	2,31	2,31

Opombe:

1. Poliester s kislinskim številom okoli 34, ki ga kot Grilesta V76-12 prodaja EMS-American Grilon, Inc.
2. Modaflow III je akrilni kopolimer na kremeničnem nosilcu in ga prodaja Monsanto Company.
3. BT-417 je ftalocianinski modri pigment, ki ga je prej prodajal DuPont.

Sestavine sestavka smo prehodno mešali v Henschlovem visoko-intenzivnem mešalniku pri 1800 vrt./min 1 minuto, nato pa ekstrudirali v ekstruderju Werner in Pfleiderer ZSK-30 pri 110°C. Ekstrudate smo nato ohladili, zdrobili, zmleli v kladivarju Micropul, presejali skozi sito 140 mesh in s pištolo Volstatic elektrostatično nabrizgali na podlage iz Bonderita 1000. Trdenje prahastih premazov smo izvajali v peči s prisilnim obtokom zraka pri 180°C 20 minut. Mehanske in optične lastnosti teh premazov so podane v tabeli 3 spodaj.

Tabela 3

Vzorec	% kisline[1]	Sijaj 20/60	DOI[2]	Pomarančna lupina[3]	Udarec neposredno/ z nasprotne strani
A	0	91/98	50	7	>160/>160
B	32	98/99	60	7-8	>160/>160

Opombe:

1. Procent kisline temelji na poliestrski smoli.
2. Lestvica za DOI je 0-100, pri čemer je 100 = najboljše.
3. Lestvica za pomarančno lupino je 0-10, pri čemer je 10 = najboljše.

Primer 4: Priprava prahastega premaza (belo pigmentiranega)

Pigmentiran prahast premazni sestavek, ki vsebuje β-hidroksialkilamidno premreževalno sredstvo, poliester, ki vsebuje karboksilno kislino, in različne množine benzojske kisline kot dodatek monofunkcionalne kisline, pripravimo takole:

Za primerjavo navajamo podoben sistem brez monofunkcionalne karboksilne kisline. Vse vrednosti so procenti celotnega sestavka.

Sestavina	Vzorec			
	A	B	C	D
Poliester, ki vsebuje skupine karboksilne kisline[1]	56,28	55,84	54,56	52,87
hidroksialkilamid	2,97	3,13	3,60	4,20
Modaflow III[2]	0,75	0,75	0,75	0,75
benzojska kislina	----	0,28	1,09	2,18
benzoin	0,50	0,50	0,50	0,50
titanov dioksid	39,5	39,5	39,5	39,5

Opombe:

1. Poliester s kislinskim številom okoli 34, ki ga kot Grilesta V76-12 prodaja EMS-American Grilon, Inc.
2. Modaflow III je akrilni kopolimer na kremeničnem nosilcu in ga prodaja Monsanto Company.

Sestavine sestavka smo prehodno mešali v Henschlovem visoko-intenzivnem mešalniku pri 1800 vrt./min 1 minuto, nato pa ekstrudirali v ekstruderju Werner in Pfleiderer ZSK-30 pri 110°C. Ekstrudate smo nato ohladili, zdrobili, zmleli v kladivarju Micropul, presejali skozi sito 140 mesh in s pištolo Volstatic elektrostatično nabrizgali na podlage iz Bonderita 1000. Trdenje prahastih premazov smo izvajali v peči s prisilnim obtokom zraka pri 180°C 20 minut. Mehanske in optične lastnosti teh premazov so podane v tabeli 4 spodaj.

Tabela 4

Vzorec	% kisline[1]	Sijaj 20/60	DOI[2]	Pomarančna lupina[3]	Udarec neposredno/ z nasprotne strani	Izmenični pregibi	Svinčnik
A	0	75/92	40	4	>160/>160	T-O	H
B	0.5	74/92	35	5-6	>160/>160	T-O	H
C	2	87/91	55	5	>160/>160	T-O	H
D	4	87/93	50	6	>160/>160	T-O	H

Opombe:

1. Procent kisline temelji na poliestrski smoli.
2. Lestvica za DOI je 0-100, pri čemer je 100 = najboljše.
3. Lestvica za pomarančno lupino je 0-10, pri čemer je 10 = najboljše.

Primer 5: Priprava akrilnega prahastega premaza

Pigmentiran prahast premazni sestavek, ki vsebuje β-hidroksialkilamidno premreževalno sredstvo, akrilni polimer, ki vsebuje karboksilno kislino, in 4% (na osnovi akrilne smole) stearinske kisline kot dodatka monofunkcionalne kisline, pripravimo takole. Za primerjavo navajamo podoben sistem brez monofunkcionalne karboksilne kisline. Vse vrednosti so procenti celotnega sestavka.

Sestavine	Vzorec	
	A	B
Akrilna smola, ki vsebuje skupine karboksilne kisline[1]	56,42	53,45
hidroksialkilamid	3,22	3,64
Modaflow III[2]	----	0,76
Resiflow P-67[3]	0,60	----
stearinska kislina	----	2,14
benzoin	----	0,49
titanov dioksid	39,76	39,50

Opombe:

1. Akrilna smola, ki jo kot SCX-815B prodaja S.C.Johnson Co.
2. Modaflow III je akrilni kopolimer na kremeničnem nosilcu in ga prodaja Monsanto Company.
3. Resiflow P-67 je akrilni pripomoček za sipkost, ki ga prodaja Estron Chemical.

Sestavine sestavka smo prehodno mešali v Henschlovem visoko-intenzivnem mešalniku pri 1800 vrt./min 1 minuto, nato pa ekstrudirali v ekstruderju Werner in Pfleiderer ZSK-30 pri 110°C. Ekstrudate smo nato ohladili, zdrobili, zmleli v kladivarju Micropul, presejali skozi sito 140 mesh in s pištolo Volstatic elektrostatično nabrizgali na podlage iz Bonderita 1000. Trdenje prahastih premazov smo izvajali v peči s prisilnim obtokom zraka pri 180°C 30 minut. Mehanske in optične lastnosti teh premazov so podane v tabeli 5 spodaj.

Tabela 5

Vzorec	% kisline[1]	Sijaj 20/60	DOI[2]
A	0	63/85	40
B	4	92/>110	30

Opombe:
1. Odstotek kisline temelji an akrilni smoli.
2. Lestvica za DOI je 0-100, pri čemer je 100 = najboljše.

Primer 6: Odpornost proti vremenskim vplivom s QUV-8

Plošče iz Bonderita 1000, preslojene s prahastimi premaznimi sestavki iz primera 3, smo dali v "QUV Weatherometer" (aparatura za določanje odpornosti proti vremenskim vplivom), opremljen z žarnico "B" (maksimum sevanja 313 nm). Ciklus "Weatherometra" je bil 8 ur svetlobe pri 65°C, 4 ure kondenzacije pri 40°C. Plošče smo vedno vložili in odbrali sijaj pri 20° in 60° med svetlobnim ciklom. Obdržanje sijaja, izmerjeno kot čas (v urah) za dani nivo sijaja, smo izračunali iz meritev sijaja kot funkcije časa. Ti podatki so navedeni v tabeli 6.

Tabela 6

Vzorec	% obdržanja po 306 urah	ure do 60%-nega obdržanja	ure do 50%-nega sijaja	% obdržanja po 306 urah	ure do 80%-nega obdržanja	ure do 70%-nega sijaja
A	30	245	257	66	272	290
B	47	274	295	73	285	312

Gornji rezultati dokazujejo, da dajejo toplotno trdljivi prahasti sestavki v smislu izuma dobre in izboljšane optične lastnosti, pri tem pa obdrže druge zaželene lastnosti.

PATENTNI ZAHTEVKI

1. Toplotno trdljiv prahast premazni sestavek, označen s tem, da obsega

poliester, ki vsebuje skupine karboksilne kisline;

material, ki vsebuje skupine monokarboksilne kisline; in

trdilo;

v katerem je trdilo β-hidroksialkilamidno trdilo in/ali epoksi funkcionalno premreževalno trdilo in

v katerem je material, ki vsebuje skupine monokarboksilne kisline, prisoten v množini od okoli 0,5 do okoli 15 mas.% na osnovi mase poliestra.

2. Sestavek po zahtevku 1, označen s tem, da je material, ki vsebuje skupine monokarboksilne kisline, izbran iz skupine, ki sestoji iz stearinske, miristinske, palmitinske, fenoksiocetne, fenoksipropionske, krotonske, benzilne in mandljeve kisline; aromatskih kislin, vključno benzojske, toluojske (orto, meta in para), acetilsalicilne, salicilne, metoksibenzojske (janeževe), izopropilbenzojske in cimetove kisline; cikloalifatskih kislin, vključno cikloheksankarboksilne kisline, ciklopentankarboksilne kisline, furojske kisline in njihovih zmesi.

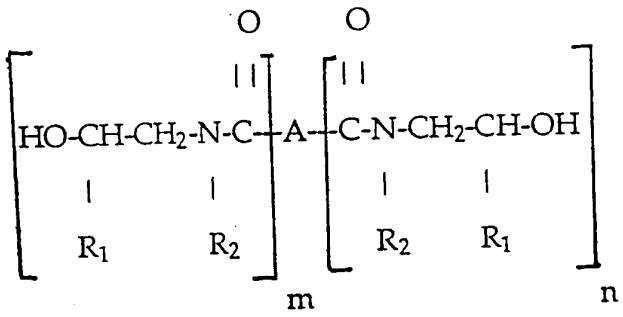
3. Sestavek po zahtevku 2, označen s tem, da je material, ki vsebuje skupine monokarboksilne kisline, stearinska kislina, benzojska kislina, cimetova kislina ali furojska kislina.

4. Sestavek po kateremkoli od prejšnjih zahtevkov, označen s tem, da je poliester, ki vsebuje skupine karboksilne kisline, pripravljen s kondenzacijsko reakcijo alifatskih poliolov ali cikloalifatskih poliolov z alifatskimi ali aromatskimi polikarboksilnimi kislinami in anhidridi, dalje, da ima poliester Tg (temperatura steklastega prehoda) od okoli 30°C do okoli 85°C in kislinsko število od okoli 20 do okoli 80.

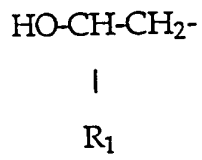
5. Sestavek po kateremkoli od prejšnjih zahtevkov, označen s tem, da obsega

poliester, ki vsebuje skupine monokarboksilne kisline, od okoli 1 do okoli 10 mas.%, glede na maso poliestra.

6. Sestavek po kateremkoli od prejšnjih zahtevkov, označen s tem, da ima β-hidroksialkilamid strukturno formulo



kjer je R_1 H ali C_1-C_5 alkil; R_2 je H, C_1-C_5 alkil ali



kjer je R_1 tak, kot je opisano zgoraj; A je vez, monovalenten ali polivalenten organski radikal, izveden iz nasičenega, nenasičenega ali aromatskega ogljikovodika, vključno substituirani ogljikovodični radikali, ki vsebujejo od 2 do 20 atomov ogljika, m je enako 1 do 2, n je enako 0 do 2 in m+n je najmanj 2.

7. Sestavek po kateremkoli od prejšnjih zahtevkov, označen s tem, da je razmerje ekvivalentov β-hidroksialkilamida in ekvivalentov karboksilne kisline od okoli 0,6 proti 1 do okoli 6 proti 1.

8. Sestavek po kateremkoli od prejšnjih zahtevkov, označen s tem, da je poliester karboksilne kisline derivat akrilne smole in da obsega monokarboksilna kislina od okoli 1 do okoli 10 mas.% glede na maso akrilne smole.

9. Sestavek po kateremkoli od prejšnjih zahtevkov, označen s tem, da obsega sestavek β-hidroksilamidno trdilo in epoksi funkcionalno premreževalno trdilo.

Za
ROHM AND HAAS COMPANY:

PATENTNA PISARNA
LJUBLJANA 2

22071-IX-92-MN

POVZETEK

Toplotno trdljiv prahast premazni sestavek

Opisan je toplotno trdljiv prahast premazni sestavek, ki ima izboljšane optične lastnosti in odpornost proti vremenskim vplivom, kot sijaj, pomarančno lupino in jasnost slike (DOI), pri čemer ohrani druge fizikalne lastnosti, kot prožnost, trajnost, odpornost proti topilom in proti koroziji. Sestavek obsega reaktivno zmes poliestra, ki vsebuje skupine karboksilne kisline, materiala, ki vsebuje skupine monokarboksilne kisline, in β-hidroksialkilamidnega trdila in/ali epoksi funkcionalnega premreževalnega trdila. Ta premazni sestavek se uporablja pri barvanju kovinskih podlog.