(12) **PATENT**

(19) NO (11) **339721** (13) **B1**

NORGE (51) Int Cl.
C09D 5/08 (2006.01)
B05D 3/02 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20062980	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2004.11.25 PCT/SE2004/01734
(22)	Inng.dag	2006.06.26	(85)	Videreføringsdag	2006.06.26
(24)	Løpedag	2004.11.25	(30)	Prioritet	2003.11.26, SE, 0303176 2003.11.26, US, 60/524,860
(41)	Alm.tilgj	2006.06.26			
(45)	Meddelt	2017.01.23			

(73) Innehaver Svenska Lantmännen Ekonomisk Förening, Box 30192, SE-10425 STOCKHOLM, Sverige
(72) Oppfinner Martin Svensson, Kavallerivägen 18, SE-19278 SOLLENTUNA, Sverige
Per-Erik Sundell, Lötgatan 10, SE-78475 BORLÄNGE, Sverige
Mats K G Johansson, Victoriagatan 41, SE-12534 ÄLVSJÖ, Sverige
(74) Fullmektig Oslo Patentkontor AS, Postboks 7007 Majorstua, 0306 OSLO, Norge

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for fremstilling av varmeherdede belegg**

(56) Anførte publikasjoner
Progress in Organic Coating, volum 50, 2004, Johan Samuelsson et al. «Synthesis and polymerization of a radiation curable hyperbranched resin based on epoxy functional fatty acids», sider 193-198
WO 03064548 A
US 5064892 A
US 20020151629 A

(57) Sammendrag

Fremgangsmåte for fremstilling av et belegg på et faststoffsubstrat omfattende trinnene å påføre en flytende beleggsammensetning omfattende en polyfunksjonell harpiks, en fettsyre eller derivat derav som virker som en reaktiv fortynner og eventuelt et herdemiddel og/eller én eller flere additiver, hvori harpiksen omfatter funksjonelle grupper i stand til å reagere med karboksyl- eller acylgrupper av fettsyren eller derivatet derav på substratet og herde belegget ved varmeaktivering. Oppfinnelsen vedrører ytterligere den flytende beleggsammensetningen samt et substrat omfattende et belegg oppnådd ved varmeaktivering av en slik beleggsammensetning.

Foreliggende oppfinnelse vedrører anvendelsen av fettsyrer og derivater derav i en fremgangsmåte for fremstillingen av varmeherdede belegg som angitt i krav 1. I beleggingsfremgangsmåter ifølge foreliggende oppfinnelse kan mengden volatile organiske løsemidler i beleggsammensetningene reduseres vesentlig med lavere kostnader samt forbedret miljømessig utførelse av belegget. Fettsyren eller derivatet fungerer som en reaktiv fortynner, i begynnelsen som et løsemiddel ved å redusere viskositeten og tillate at beleggingen påføres som en væske på substratet. Deretter inkorporeres fortynneren på den endelige beleggfilmen ved en kjemisk reaksjon mellom karboksyl- eller acylgruppen av fortynneren og passende grupper på harpiksen. Fettsyrederivatet kan også anvendes for å justere beleggets mekaniske egenskaper, det vil si inkorporeres som en fleksibiliserer i det varmeherdede belegget. Oppfinnelsen vedrører ytterligere beleggsammensetninger omfattende fettsyrer eller derivater derav samt substrater med belegg oppnådd ved varmeherding av slike beleggsammensetninger.

Bakgrunn for oppfinnelsen

Varmeherdede belegg anvendes stadig oftere industrielt, spesielt i den raskt voksende forhåndsbelagte metallplateindustrien. Stålspolene belegges med ett eller flere belegglag og selges som forhåndsbelagte metallplater til bygnings-, OEM- og transportindustrien. Et lag av beleggsystemet er ofte et varmeherdet organisk belegg påført med rullepåføringsteknikker. Påføringen utføres normalt med et flytende belegg for å danne en våt-film, som deretter varmeherdes i en konveksjonsovn. En av de største ulempene med denne teknikken er at det behøves store mengder organisk løsemiddel for å redusere beleggets viskositet slik at det kan påføres på spolen. Løsemiddel fordampes deretter under tørkingen og røkgasser forbrennes for å unngå løsemiddelemisjoner. Anvendelsen av løsemidler er ikke bare et miljøproblem, men tilfører også vesentlige kostnader til belegget siden det må tas hånd om på en eller annen måte. En vesentlig forbedring ville oppnås dersom løsemiddelet i stedet kunne inkorporeres i det endelige belegget. Det samme resonnementet som over kan også anvendes for andre varmeherdede belegg der løsemidler anvendes for å justere viskositeten.

Kravene til en reaktiv fortynner kan listes som følger:

- god solvens av det planlagte harpikssystemet
- lav viskositet

- lav flyktighet

- fortynneren bør ha en reaktiv gruppe som tillater at den inkorporeres i den tørre filmen

- den reaktive fortynneren bør reagere under de planlagte herdebetingelsene (temperatur, atmosfære, herdehastighet, etc.)

- den reaktive fortynneren bør ikke introdusere uhensiktsmessige fysiske egenskaper til belegget for den planlagte påføringen.

En gruppe av monomerer/molekyler som lenge har blitt anvendt i organiske belegg er vegetabilske oljer og derivater derav (Derksen et al). Disse monomerene anvendes tradisjonelt i lufttørkingsbelegg der umetting i fettsyrene reagerer via en oksidasjonsreaksjon for å danne et varmeherdingsnettverk. Eksempler på disse lufttørkingssystemene er linfrøoljebelegg og lufttørkingsalkyder. Andre fettsyresystemer er basert på andre funksjonelle grupper slik som hydroksylgrupper i lakserolje.

Anvendelsen av fettsyreestere som reaktive fortynnere for å redusere eller fullstendig erstatte de flyktige organiske løsemidlene i belegg har blitt beskrevet tidligere i mange patentsøknader.

I EP 685543, DE 3803141, DE 3701410 anvendes estere av umettede fettsyrer og ulike alkoholer som reaktive fortynnere. I DE 4129528 og EP 357128 består de reaktive fortynnerne av festtsyrereestere av ulike umettede alkyleteralkoholer. I EP 305007 og EP 305006 anvendes en ester bestående av både en umettet fettsyre og umettet alkoholenhet som en reaktiv fortynner. I GB 2190672 anvendes en reaktiv fortynner som kombinerer umettede fettsyrer med umettede alkylpolyoler i en ester. Selv om disse rapportene krever anvendelse av reaktive fortynnere i en mengde binder- og harpikssystemer, oppnås inkorporeringen av den reaktive fortynneren i alle disse tilfellene via reaksjon av umettede bindinger i fortynneren med binder- og fortynnermolekylene. Reaksjonsblandingen herdes typisk ved lufttørking.

I DE 19533168 og US 4 877 838 består de reaktive fortynnerne av estere inneholdende reaktive epoksidgrupper enten i fettsyre- eller alkoholenheten. I disse tilfellene er fortynnerens reaksjon med beleggsystemet en ringåpningsreaksjon mellom fortynneren og reaktive hydroksylgrupper i harpiksen og fortynneren.

I US 4 477 534 inneholder harpiksen umettede fettsyreestere og den reaktive fortynneren en lufttørkingsvinyloksazolinester. Fortynneren reagerer i luft med de umettede bindingene i harpiksen.

Fettsyrederivater har også blitt rapportert i flere patenter vedrørende varmeherdende belegg. I JP 09137078 anvendes estere av umettede konjugerte fettsyrer og flerverdige alkoholer som en base for malinger som krever å varmes eller herdes lett. Herdingen finner sted ved reaksjonen av de umettede fettsyregruppene. I BE 805300 anvendes likeledes umettede fettsyregrupper i bindemiddelet. Herdingen finner sted ved en høy temperatur gjennom reaksjonen mellom de umettede fettsyrene. Belegg til påføring av substrater er også kjent fra WO 03064548, US 5064892 og US 20020151629.

Flere oppfinnere rapporterer anvendelsen av fettsyreestere i epoksyharpikser i varmeherdingssystemer. JP 08325509 anvender en varmeherdende vanndispergerende epoksyharpiks inneholdende fettsyrer og P-bundne hydroksylgrupper for å oppnå et belegg passende for metaller. JP 63248869 anvender en epoksyharpiks oppnådd ved å reagere epoksyforbindelser med fettsyrer. Harpiksen er passende for trykking på metall. I begge disse rapportene inkorporeres fettsyren i harpiksen før påføring på overflaten. Herdingen finner sted via radikalpolymerisering av umettede prepolymerer i harpiksen og amininneholdende herderer. US 4 962 179 rapporterer en forskjellig tilnærming anvendende epoksidmodifisert fettsyre i form av epoksiderte vegetabilske oljer. Belegget herder gjennom reaksjonen mellom epoksidgruppe av fettsyren med aminer i beleggformuleringen. I henhold til artikkelen «Synthesis and polymerization of a radiation curable hyperbranched resin based on epoxy functional fatty acids», Progress in Organic Coating, Vol. 50, 2004, Samuelsson et al. beskrives en effekt av anvendelse av epoxy fettsyremetylester som reaktiv løsemiddel i belegg som er fremstilt fra polyeter.

I DD 257442 reduseres beleggets løsemiddelinnhold ved å modifisere alkydbindemiddelet med et dicyklopentadienfettsyreesterderivat. I US 4 100 046 tilsettes cykloalkenylgruppen til en fettsyre for å oppnå et varmeherdende bindemiddel. I begge disse rapportene inkorporeres fettsyren i harpiksen før påføring og anvendes ikke som fortynner i systemet. Herdereaksjonen finner sted ved reaksjonen av umettede cykloalkenylgrupper.

I JP 2000212483 tilsettes en polyglyserinester av fettsyrer til en vandig maling. Esteren reduserer ikke viskositeten (det vil si virker som en fortynner) eller tar del i herdingen av belegget.

Fettsyreestere har også blitt anvendt i varmeherdende pulverbelegg. I NL 1009254 anvendes umettet fettsyreester for å bedre adhesjon og utseende etter herding. I JP 06345822 inneholder en fluorpulverharpiks estere av fettsyrer og umettet vinylalkohol. Ikke i noen av disse eksemplene virker fettsyreesteren som en fortynner, siden beleggene er faststoffer og ikke væsker.

Disse eksemplene viser behovet for å finne løsninger for å redusere anvendelsen av løsemidler i belegg. De viser også den store interessen for fettsyreestere som en ingrediens i malingsformuleringene. Når fettsyrer anvendes som den reaktive delen av formuleringene, er det verken som umettede forbindelser i stand til å herde med luften, eller som epoksider som reagerer med andre komponenter i formuleringen.

Oppsummering av oppfinnelsen

Oppfinnelsens konsept er å erstatte eller minst vesentlig redusere mengden av fordampingsløsemidler i varmeherdet væskebelegg ved å anvende en fettsyre eller fettsyrederivat som reaktive fortynnere.

Foreliggende oppfinnelse anvender en reaksjon vesentlig forskjellig fra tidligere beskrevne systemer når fettsyrederivater har blitt anvendt som reaktive fortynnere. Foreliggende oppfinnelse beskriver anvendelse av karboksyl- eller acylgruppen av en fettsyreester eller et derivat derav, som det reaktive stedet når fortynneren reagerer i nettverket. Fettsyrederivatet er fortrinnsvis et amid, et anhydrid eller en ester, spesielt en alkylester av en fettsyre. Karboksyl- eller acylgruppen reageres kjemisk med beleggharpiksen for å danne en integrert del av den tørre filmen. Kjemiske reaksjoner som involverer karboksylsyre eller estere derav er svært passende for varmeaktivert herding og en høy reaksjonshastighet kan oppnås ved høye temperaturer.

Fettsyrederivater har en lang historie i belegg og inkorporeringen av dem i beleggharpikser via forestring/transforestring er godt dokumentert. Anvendelsen av disse reksjonene utføres imidlertid alltid under harpikssyntesen i kjemiske reaktorer. Foreliggende oppfinnelse anvender analog kjemi, men med den forskjellen at denne reaksjonen utføres etter at beleggformuleringen har blitt påført som en tynn film på

et substrat. Dette gjør det mulig for fettsyrederivatene å anvendes som en viskositetsreduserer i beleggformuleringen, og således reduseres behovet for konvensjonelle løsemidler.

Tidligere beskrevne oppfinnelser anvendende fettsyrederivater som reaktive fortynnere anvender alle andre funksjonelle grupper og tørkemekanismer enn reaksjonen presentert i denne oppfinnelsen.

Den mest vanlige måten er å anvende umettede fettsyrer, som reagerer med atmosfærisk oksygen under omgivelsesbetingelser for å danne en tørr film (f.eks. i EP 685543). Denne kalles normalt "lufttørkede" belegg. Denne tilnærmelsen er begrenset til umettede fettsyrer hvor alkengruppen i fettsyren gjør en oksidativ kryssbinding mulig. Nærværet av atmosfærisk oksygen er også nødvendig for herdingen. Lufttørking vurderes normalt som en heller langsom herdeprosess som ikke er passende for industribelegg der en høy prosesseringshastighet er viktig.

Reaktive fortynnere basert på fettsyrer med andre funksjonelle grupper har også blitt beskrevet tidligere i varme- og stråleherdingssystemer. Disse er f.eks. fettsyrer med enten hydroksy-, epoksy- eller akrylatgrupper bundet til fettsyrens karbonkjede. Hydroksyfunksjonelle fettsyrer eksisterer i f.eks. lakserolje der hydroksylgruppen er plassert på det 12. karbonet på ricinolsyre. Epoksygrupper introduseres normalt ved oksidering av alkengrupper i umettede fettsyrer og akrylater ved å kjemisk modifisere hydroksygruppen på ricinolsyre. Reaktive fortynnere basert på disse strukturene kan anvendes i beleggsystemer, men det finnes flere ulemper sammenlignet med foreliggende oppfinnelse.

Fettsyrer er normalt til stede som blandinger der en fraksjon av fettsyrene gjør det mulig for den funksjonelle gruppen å kjemisk reagere med den planlagte herdereaksjonen. Ureagerte fettsyrederivater kan migrere til beleggoverflaten og forårsake endringer i egenskaper over tid. Dette gjelder for alle ovennevnte reaktive fortynnere basert på fettsyrederivater med reaktive grupper til stede på karbonkjeden, men ikke for foreliggende oppfinnelse siden alle reaktive fortynnere ifølge oppfinnelsen inneholder en karboksyl- eller acylfunksjonell gruppe. En kjemisk konvertering, slik som akrylering, er videre normalt etterfulgt av en økning i molekylvekt og polaritet som begge øker viskositeten. Et formål med en reaktiv fortynner er å redusere systemets viskositet for å gjøre de mulig å påføre malingen som en tynn film på et substrat hvorfor dette er en negativ bivirkning av disse systemene. Fore-

liggende oppfinnelse er basert på reaktive fortynnere som ikke rammes av denne ulempen.

Fordeler med foreliggende oppfinnelse kan oppsummeres som følger:

Alle fettsyrealkylestere inneholder en reaktiv gruppe, det vil si blandinger av fettsyrer som kan anvendes mens en funksjonalitet av én beholdes. Risikoen for ureagerte fraksjoner av fettsyrer i belegget reduseres derfor kraftig.

Alkylesterne er foretrukket monofunksjonelle og kan bare reageres med de flerfunksjonelle harpiksene, således fører alle fortynnerne til å fremstille et varmeherdet nettverk. Anvendelsen av triglyserider endrer dette, men viskositeten er også høyere i dette tilfellet.

Den reaktive fortynneren kan reageres med enhver beleggharpiks med en funksjonell gruppe som er reaktiv over for en karboksylsyre eller ester derav.

Reaktiviteten er passende for beleggsystemer varmeherdet ved høye temperaturer og kort tid, siden forestring/transforestring kan være svært rask ved høye temperaturer.

Alkylfettsyrer har lav viskositet og lav flyktighet som gjør dem passende som viskositetsreduserere for væskebelegg.

Fettsyrederivatet kan ytterligere anvendes for å justere beleggets fleksibilitet.

Atmosfærisk oksygen påvirker ikke den beskrevne herdereaksjonen.

Detaljert beskrivelse av oppfinnelsen

Oppfinnelsen er basert på to eventuelt tre filmdannende komponenter A, B og C som sammen kan formuleres til et varmeherdende belegg. Komponent A er en flerfunksjonsbeleggharpiks i stand til å danne en varmeherding enten ved seg selv eller sammen med et herdemiddel, B, ved varmeaktivering. Eksempler på slike harpikser (komponent A) er alkydharpikser, polyesterharpikser, polyakrylatharpikser eller polymetakrylatharpikser med enten hydroksyl-, karboksylsyre- eller epoksyfunksjonelle grupper passende for kryssbindingsreaksjoner. Fenol- og aminoharpikser er andre eksempler. Herdemidlene (komponent B) er typisk aminoforbindelser slik

som heksametoksymetylolmelamin eller epoksyfunksjonelle herdemidler slik som bis-fenol-A-diglysidyleter eller triglysidylisocyanurat (TGIC). Andre herdemidler kan være fenol-, hydroksyl-, amin-, karboksylat- eller isocyanatfunksjonelle kryssbindere i stand til å reagere med komponent A. Komponent C er en reaktiv fortynner i stand til å reagere med A og/eller B for å danne en integrert del av den tørre filmen ved varmeaktivering. Komponent C er en mettet eller umettet fettsyre eller fettsyrederivat, spesielt en ester, anhydrid eller amin, hvor karboksylgruppen er den funksjonelle gruppen i stand til å reagere med komponent A og/eller B. I tillegg til karboksyl- eller acylgruppene anvendt for reaksjoner ifølge foreliggende oppfinnelse kan komponent C inneholde andre funksjonelle grupper som til en viss grad deltar i reaksjonen med andre komponenter i sammensetningen. Ved romtemperatur er komponent C en væske, har en lav viskositet og er ikke-flyktig. Funksjonen til C er å redusere beleggets viskositet slik at det kan påføres som et flytende belegg på et substrat med reduserte mengder av konvensjonelle organiske løsemidler som fordamper ved tørking. Kravet om lav viskositet begrenser fettsyrens karbonkjedelengde til maksimum 22 karboner. Esteren bør enten være en enfunksjonsester, slik som en alkylester, f.eks. et metyl, isopropyl, etylester eller en flerfunksjonsester, slik som en glyserolester eller fettsyrer.

Belegget er formulert i passende forhold av komponenter A, B og C sammen med andre komponenter slik som ko-løsemidler, pigmenter, katalysatorer og andre additiver, inkludert faste partikler for å danne en våt-maling med en viskositet passende for våt-filmpåføring slik som påføring med valseapparat. Komponenter A, B og C bør velges slik at faseseparasjon unngås under herdprosessen. I en foretrukket utførelsesform ifølge oppfinnelsen anvendes en harpiks med relativt høy funksjonalitet (OH>3 mol/mol) og likevel en lav polaritet som komponent A og rapsfrøoljemetylester (RME) anvendes som komponent C. Belegget påføres deretter på et substrat og herdes ved varmeaktivering. Passende substrater for belegget er ethvert materiale som kan tåle en varmeaktivert herding. Et typisk substrat er en metalloverflate, eventuelt penetrert f.eks. med sink eller fosfat for å tilføre korrosjonsresistens samt de ønskede adhesive egenskapene. Et slikt eksempel er overflatemodifisering av en stålvalse, som er belagt med en beleggsammensetning ved anvendelse av en valseapplikator og herdet ved temperaturer over 200 °C. En foretrukket ovnstemperatur er på minst 100 °C, mer enn 200 °C og spesielt høyere enn 250 °C. En foretrukket måte å anvende oppfinnelsen på er i spolebelegging av stålplate utført i en ovn med en lufttemperatur på 300 °C og en maksimumssubstrattemperatur på 240 °C. Temperaturen som er nødvendig for en spesifikk påføring vil imidlertid være avhengig av katalysatoren tilstede i sammensetningen samt hvor

lenge sammensetningen utsettes for herdebetingelsene. Dette kan enkelt bestemmes av fagmannen i en gitt situasjon.

Herdetemperaturen og -tiden må velges slik at flyktigheten til komponent C ved denne temperaturen ikke er vesentlig. Som et eksempel ble flyktigheten til RME estimert både alene (ren) og som del av en beleggformulering mens temperaturen langsomt ble økt (opp til 300 °C). Ved den typiske substrattemperaturen (240 °C) hadde 23 % av den rene RME fordampet. Ved 300 °C hadde all den rene RME forsvunnet, men kun 50 % av RME i det formulerte produktet. Mengden av komponent C som fordamper er avhengig av den relative reaktivitetshastigheten med harpiksen (komponent A) og atmosfæren samt fasestabiliteten til formuleringen og flyktigheten. En rask reaksjon med harpiksen hindrer fordamping. Raske reaksjoner kan oppnås ved anvendelse av katalysatorer, høyere funksjonalitet på harpiksen og en bedre fasekontakt mellom komponentene i formuleringen. Når de samme målingene ble repetert i en nitrogenatmosfære, ble lignende verdier oppnådd. Dette indikerer at under disse betingelsene er RME ikke primært inkorporert gjennom oksidative reaksjoner som beskrevet i EP 685543, DE 3803141, DE 3701410, etc. I tillegg ble en mettet ester (metylstearat) anvendt i stedet for RME. Denne esteren kan ikke gjennomgå oksidative reaksjoner, men viser likevel en inkorporering i samme utstrekning som blandinger med RME i sluttfilmen.

Inkorporeringen av fettsyrederivatet ble også bemerket i endringen av beleggegenskaper. Formuleringer med økte mengder RME ble påført på ståloverflate og herdet under normale herdebetingelser (lufttemperatur 300 °C, 37 sekunder, endelig substrattemperatur 240 °C). Filmene som ble oppnådd på denne måten, viste et fall i Tg fra 45 °C til 35 °C når mengde RME tilsatt ble økt fra 0 til 10 %. For å sikre at RME ikke var tilstede som ureagert produkt, ble filmene ekstrahert med heksan, og ekstraktet ble veid og analysert for fettsyremetylestere. Forskjellene i mengden ekstrahert fra belegg uten RME og de inneholdende opp til 15 % RME, viste at bare ca. 10 % av fortynneren ikke hadde reagert med filmen. En enda mindre mengde ureagert ester kan oppnås ved å velge andre katalysatorer, harpikser eller herdebetingelser.

På dette stadiet har man oppnådd best resultater med en beleggsammensetning, hvori harpiksen er en hydrofunksjonell polyester med en funksjonalitet på minst 3 OH, herdemiddelet er et heksametoksymetylmelamin og den reaktive fortynneren er en metylester av rapsfrøolje. Beleggsammensetningen ble påført på en ståloverflate og herding utført ved 300 °C i 37 sekunder.

Følgelig vedrører oppfinnelsene i et første aspekt en fremgangsmåte for fremstilling av et belegg på et faststoffsubstrat omfattende trinnene

å påføre en flytende beleggsammensetning omfattende

en flerfunksjonellharpiks, en fettsyre eller derivat derav og eventuelt et herdemiddel og/eller ett eller flere additiver,

hvori harpiksen omfatter funksjonelle grupper som er i stand til å reagere med karboksyl- eller acylgrupper av fettsyren eller derivatet derav,

på substratet og

herde belegget ved varmeaktivering.

Videre vedrører oppfinnelsen et faststoffsubstrat med et belegg fremstilt i henhold til en fremgangsmåte omfattende trinnene

å påføre en flytende beleggsammensetning omfattende

en flerfunksjonellharpiks, en fettsyre eller derivat derav og eventuelt et herdemiddel og/eller ett eller flere additiver,

hvori harpiksen omfatter funksjonelle grupper i stand til å reagere med karboksyl- eller acylgrupper av fettsyren eller derivatet derav,

på substratet og

herde belegget ved varmeaktivering.

I en utførelsesform ifølge oppfinnelsen frigjøres belegget fremstilt på et substrat fra substratet hvorved en tynn film dannes. I dette tilfellet er substratoverflaten og det herdede belegget forskjellige når det gjelder overflateenergi som hindrer adhesjon til overflaten, mens filmens kohesjon er sterk nok til å hindre brudd når det frigjøres fra substratet.

I henhold til et ytterligere aspekt ifølge oppfinnelsen tilveiebringes en flytende beleggsammensetning som er i stand til å herde ved varmeaktivering. Sammensetningen omfatter

en flerfunksjonsharpiks, en fettsyre eller derivat derav og eventuelt et herdemiddel og/eller ett eller flere additiver,

hvori harpiksen omfatter funksjonelle grupper som er i stand til å reagere med karboksyl- eller acylgrupper av fettsyren eller derivatet derav.

Eksempler

Eksempel 1

Materialer

A. Hydroksyfunksjonell polyester:
Syreverdi: 8 mg KOH/g harpiks, 0,14 mmol syre/g harpiks
Hydroksylverdi: 121 mg KOH/g harpiks, 2,15 mmol OH/g harpiks
Tg: -6 °C
Molekylvekt, Mn: 1 530 g/mol
70 % tørstoffinnhold (v/v), løsemiddel: Solvesso 100 (CAS-nr: 64742-95-6, forgrenet stamme,
Funksjonalitet (mol/mol harpiks) 3,3 OH, 0,2 syre
Levert av: Akzo Nobel Nippon Paint AB, Gamlebyn, Sweden

B. Heksametoksymetylmelamin (HMMM):
$C_{15}N_6O_6H_{30}$
Molekylvekt: 390 g/mol
Funksjonalitet: 6
Levert av: Akzo Nobel Nippon Paint AB

C1. Fettestermetylestere (FAME):
$C_{19}O_2H_{36}$ (rapsfrøoljemetylester, metyloleat, metylstearat, etc)
Molekylvekt: 296 g/mol
Funksjonalitet: 1
Levert av: Svenska Lantmännen, varemerke: RME

C2. Fettestermetylestere (FAME):

$C_{19}O_2H_{38}$ (metylstearat)

Molekylvekt: 298,5 g/mol

Funksjonalitet: 1

Kjøpt av Lancaster

Katalysator: p-dodecylbenzylsulfosyre (DDBSA)

Blanding 1

A. polyesterblanding (70 % tørrstoffinnhold)	121,4 g	183,3 mmol OH
B. HMMM	15 g	230,8 mmol metylol
C1. RME	0 g	0 mml
DDBSA	1,36 g	
Totalt	137,76 g	(73,6 % tørrstoffinnhold)

Blanding 2

Som blanding 1, men 5 g (16,9 mmol ester) av C1 (RME) tilsatt.

Blanding 3

Som blanding 1, men 10 g (33,8 mmol ester) av C1 (RME) tilsatt.

Blanding 4

Som blanding 1, men 15 g (50,7 mmol ester) av C1 (RME) tilsatt.

Blanding 5

Som blanding 1, men 6 g (20,1 mmol ester) av C2 (MSt) tilsatt.

<u>Påføring og herding</u>

Blandingen ble påført på et stålsubstrat (0,6 mm tykk) med en 16 µm wire bar applikator for å gi en tørr filmtykkelse på 10 µm. Belegget ble deretter herdet i 37 sekunder i en ovn ved 300 °C og deretter raskt avkjølt i kaldt vann. En toppmetall-temperatur (PMT) på 24 °C ble oppnådd for belegget. Det endelige belegget hadde

høy glans, god adhesjon og trykkhardhet H. Belegget fra blanding 4 ble svakt gulnet i motsetning til filmene fra blanding 1-3 og 5, som ikke viste noen gulning. Disse egenskapene var sammenlignbare med egenskapene til et belegg fremstilt ved anvendelse av flyktige organiske løsemidler i stedet for FAME.

Testing av mekaniske egenskaper

De mekaniske egenskapene ble bestemt med et TA-instrument DMA Q800 på frittstående filmer i strekkbar modus. Frittstående filmer ble oppnådd ved å kutte strimler av belegget og fjerne dem fra metallplaten med en skalpell. Strekkmodulen og glassovergangen ble bestemt for herdede filmer basert på blanding 1-3. Tg'ene som bestemt ved begynnelse av modulfall var 45, 35, 30 °C for filmer fra henholdsvis blanding 1, 2 og 3. Dette viser at en økende mengde RME mykner filmene og forskyver Tg'er til lavere verdier, og at mengden RME kan anvendes som et verktøy for å justere det herdede beleggets Tg.

Assay av ureagert FAME i belegg

Strimler av beleggene ble ekstrahert med n-heksan. Ekstraktet ble fordampet og residuet gjenvunnet. Mengden ekstrakt var svært lav, omkring 0,1 mg/mg belegg. Ekstraktet ble analysert ved anvendelse av gasskromatografi for å identifisere ureagert FAME og fettsyrer. I tabell 1 er mengden FAME og fettsyrer som prosent (v/v) av beleggstrimmel presentert.

Tabell 1

Belegg fra formulering	FAME + fettsyrer
Blanding 1	0,2 %
Blanding 2	0,6 %
Blanding 3	1,3 %
Blanding 4	0,3 %
Blanding 5	0,6 %

Mengden indikerer at ca. 10 % av FAME i formuleringen er ureagert.

Eksempel 3

For å fastsette at FAME ikke ble tapt gjennom fordamping under herdeprosessen ble vekttapet overvåket under oppvarming ved anvendelse av temperaturgravimet-

risk analyse (TGA). I dette oppsettet øker temperaturen og luftkonveksjonen fra reelle spolebeleggbetingelser kan ikke akkurat kopieres. I instrumentet ble temperaturen økt fra 30 °C til 300 °C i en hastighet på 20 °C/minutt, prøven ble deretter holdt ved 300 °C i 5 minutter. En langsom strøm av luft eller nitrogen ble passert over prøven. En alikvot på omkring 30 mg av formuleringen ble plassert i en aluminakopp med en overflate på 1,5 mm^2.

Blandinger 1 til 4 som i eksempel 1.
Blanding 6: Som blanding 1, men 10 g (33, 5 mmol ester) C2 (MSt) tilsatt.

Det registrerte vekttapet skyldes flere prosesser: (i) fordamping av løsemiddelet i polyesteren, (ii) temperatursammenbrudd i polyesteren, (iii) fordamping av FAME. I tabell 2 er vekttapet (som % v/v av den totale blandingen) etter subtraksjon av tapet som skyldes løsemiddelet presentert:

Tabell 2

Formulering	Vekttap 240 °C	Vekttap 300 °C
Blanding 1	0,1 %	6 %
Blanding 2	2,0 %	10 %
Blanding 3	1,7 %	10 %
Blanding 4	2,4 %	12 %
Blanding 6	3,6 %	10 %
Ren RME	23 %	99 %

Disse målingene indikerer at ved 300 °C har ren RMA fordampet fullstendig fra metalloverflaten. I formulering med polyester gjenstår omkring 50 % av RME i belegget ved denne temperaturen. Ved 240 °C, som er den typiske PMT for spolebelegg gjenstår omkring 75 % av RME i formuleringen.

I tabell 3 er vekttapet (som % v/v) ved herding i nitrogenatmosfære etter subtraksjon av tapet som skyldes løsemiddelet presentert:

Tabell 3

Formulering	Vekttap 240 °C	Vekttap 300 °C
Blanding 1	1,3 %	6 %
Blanding 2	1,0 %	7,5 %
Blanding 3	3,5 %	16 %
Blanding 4	4,5 %	13 %
Blanding 6	3,1 %	10 %
Ren RME	23 %	99 %
Ren MSt	10 %	34 %

Forskjellene mellom målingene av nitrogen og luft er svært små, noe som indikerer at oksidative reaksjoner ikke er en dominerende måte for å inkorporere FAME i filmen.

Eksempel 3

Materialer

A. Hydroksyfunksjonell polyester:
Syreverdi: 8-12 mg KOH/g harpiks => 0,14 mmol syre/g harpiks
Hydroksylverdi: 120 mg KOH/g harpiks => 2,14 mmol OH/g harpiks
Tg: -6 °C
Mn: 2 500 g/ml
60 % tørstoffinnhold (v/v), løsemiddel: xylen
Forgrenet stamme,
Funksjonalitet 5,3 OH, 0,5 syre
Levert av: Beckers Industrial Coatings

B. Heksametoksymetylmelamin (HMMM):
$C_{15}N_6O_6H_{30}$
Molekylvekt: 390 g/mol
Funksjonalitet: 6
Levert av: Beckers Industrial Coatings

C3. Fettestermetylestere (FAME):
$C_{19}O_2H_{36}$ (metyllinoleat, metyloleat, etc.)
Molekylvekt: 296 g/mol

Funksjonalitet: 1
Levert av: Svenska Lantmännen, varemerke: Linutinâ

Katalysator: svovelsyre

Sammensetning

polyesterblanding (60 % tørrstoffinnhold)	7,55 g	9,7 mmol OH
HMMM	1,25 g	19,2 mmol metylol
FAME	0,52 g	1,76 mmol ester
Katalysator	0,024 g	
Totalt	9,34 g	(67,7 % tørrstoffinnhold)

Påføring og herding

Blandingen ble påført på et kromatert stålsubstrat (0,6 mm tykk) med en 16 µm virestangapplikator for å gi en tørr filmtykkelse på 10 µm. Belegget ble deretter herdet i 37 sekunder i en ovn ved 300 °C og deretter raskt avkjølt i kaldt vann. En toppmetalltemperatur (PMT) på 24 °C ble oppnådd for belegget. Endelig FAME-innhold i belegget var omkring 8 % (v/v). Det endelige belegget hadde høy glans, god adhesjon, ingen gulning og trykk hardhet H. Disse egenskapene var sammenlignbare med egenskapene til et belegg fremstil ved anvendelse av flyktige organiske løsemidler i stedet for FAME.

REFERANSE

Derksen, J.T.P., F.P. Cuperus, og P. Kolster, Renewable resources in coatings technology: a review. Progress in Organic Coatings, 1996, 27(1-4): s. 45-53.

Patentkrav

1. Fremgangsmåte for fremstilling av et belegg på et faststoffsubstrat omfattende trinnene å
påføre en flytende beleggsammensetning omfattende
en flerfunksjonell harpiks, en fettsyre eller derivat derav og eventuelt et herdemiddel og/eller ett eller flere additiver,
hvori harpiksen omfatter funksjonelle grupper som er i stand til å reagere med karboksyl- eller acylgrupper av fettsyren eller derivatet derav,
på substratet og
herde belegget ved varmeaktivering.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvori den flerfunksjonelle harpiksen er en alkyd, en polyester-, polyakrylat-, polymetakrylat-, fenol- eller aminoharpiks.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, hvori herdemiddelet er en aminoforbindelse, for eksempel heksametoksymetylolmelamin, en epoksyfunksjonell forbindelse, for eksempel bisfenol-A-diglycidyleter eller triglycidylisocyanurat eller en fenol-, hydroksyl-, amin-, karboksylat eller isocyantfunksjonell kryssbinder.

4. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-3, hvori fettsyrederivatet er en enbruksester, for eksempel slik som en alkyl, for eksempel metyl eller en flerfunksjonell ester, for eksempel glycerolester.

5. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-4, hvori fettsyren eller derivatet derav har en karbonkjedelengde på ikke mer enn 22 karbonatomer.

6. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-5, hvori substratet er en metalloverflate, for eksempel stål, eventuelt forbehandlet til å være korrosjons resistent og adhesiv over for beleggsammensetningen.

7. Faststoffsubstrat med et belegg fremstilt i henhold til fremgangsmåten ifølge et hvilket som helst av kravene 1-6.

8. En flytende beleggsammensetning i stand til å herde ved varmeaktivering, omfattende
en flerfunksjonell harpiks, en fettsyre eller derivat derav og eventuelt et herdemiddel og/eller ett eller flere additiver,
hvori harpiksen omfatter funksjonelle grupper som er i stand til å reagere med karboksyl- eller acylgrupper av fettsyren eller derivatet derav.

9. Beleggsammensetning ifølge krav 8, hvori den flerfunksjonelle harpiksen er en alkyd-, polyester-, polyakrylat-, polymetakrylat-, fenol- eller aminoharpiks.

10. Beleggsammensetning ifølge krav 8 eller 9, hvori herdemiddelet er en aminoforbindelse, for eksempel heksametoksymetylolmelamin, en epoksyfunksjonell forbindelse, for eksempel bis-fenol-A-diglycidyleter eller triglycidylisocyanurat eller en fenol-, hydroksyl-, amin-, karboksylat- eller isocyantafunksjonell kryssbinder.

11. Beleggsammensetning ifølge et hvilket som helst av kravene 8-10, hvori fettsyrederivatet er en enbruksester, for eksempel slik som en alkyl, for eksempel metyl eller en flerfunksjonell ester, for eksempel glycerolester.

12. Sammensetning ifølge et hvilket som helst av kravene 8-11, hvori fettsyren eller derivatet derav har en karbonkjedelengde på ikke mer enn 22 karbonatomer.