



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **308256**

(13) B1

(51) Int Cl⁷ C 09 D 167/02, 5/03, C 08 G 63/181

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19901330	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1990.03.22	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	1990.03.22	(30) Prioritet	1989.03.23, NL, 8900718
(41) Alm. tilgj.	1990.09.24		1989.06.03, NL, 8901412
(45) Meddelt dato	2000.08.21		

(71) Patenthaver	Stamicarbon BV, Postbus 10, NL-6160 MC Geleen, NL
(72) Oppfinner	Eimbert Gerrit Belder, Zwolle, NL Fokeltje Akke Koldijk, Zwolle, NL Frits Visser, Zwolle, NL Tosko Alexander Misev, Zwolle, NL Albertus Ronald Hofkamp, Zwolle, NL Marten Houweling, Zwolle, NL
(74) Fullmektig	Oslo Patentkontor AS, 0259 Oslo

(54) **Benevnelse** Pulvermaling samt polyesterharpiks for pulvermaling

(56) **Anførte publikasjoner** GB 1509043, GB A 2189498

(57) **Sammendrag**

Pulvermaling bestående av en polyepoksyharpiks, en polyesterharpiks og vanlige additiver. Polyesterharpiksen har et syretall i området 15 - 70 og et hydroksyltall lik 10 eller lavere og er i hovedsak basert på enheter av dikarboksylsyrer, glykoler og monomerer med funksjonalitet tre eller høyere. Som dikarboksylsyrer anvendes minst 15 mol-% isoftalsyre og minst 5 mol-% 1,4-sykloheksandikarboksylsyre, som glykoler anvendes minst 50 mol-% forgrenede alifatiske glykoler med 5 - 11 karbonatomer og opptil 50 mol-% alifatisk glykol med 2 - 6 karbonatomer, hvor monomerene har en funksjonalitet på tre eller høyere i en mengde på opptil 8 mol-% av dikarboksylsyrer pluss glykoler.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en pulvermaling av den art som er angitt i krav 1's ingress bestående av en epoksyharpiks, en polyesterharpiks og vanlige additiver. Oppfinnelsen vedrører også en polyesterharpiks som angitt i kravene 4 og 5 som er anvendelig i en pulvermalingblanding.

Polyesterharpiks for en pulvermaling som herdes med epoksyharpiks, har et syretall i området 17 - 70 mg KOH/gram polyester, et hydroksydtall på 10 mg KOH/gram polyester eller lavere og er i hovedsak basert på enheter av aromatiske dikarboksylsyrer, som f.eks. tereftalsyre og isoftalsyre, og alifatiske glykoler, som f.eks. neopentylglykol og esteren av neopentylglykol og hydroksypivalinsyre, ved siden av mindre mengder av trifunksjonell monomer.

Slike epoksyharpikser er beskrevet f.eks. i US-A-4379895. Denne beskrivelsen refererer seg til isoftalsyre som en mulig monomer for fremstilling av en polyesterharpiks, men det ble funnet at pulvermalingen med polyesterharpiksene basert på isoftalsyre ikke ga et malingbelegg med god slagstyrke.

DSM Resins (Nederland) solgte en polyesterharpiks for pulvermaling, hvilken harpiks i hovedsak bestod av like mengder isoftalsyre og tereftalsyre som dikarboksylsyrer og neopentylglykol som alifatisk glykol.

Harpikser basert på isoftalsyre kombinert med en epoksyharpiks som f.eks. triglysidyl isocyanurat (TGIC), gir en pulvermaling som etter herding har relativt god værbestandighet sammenlignet med pulvermalinger basert på polyesterharpiks bestående av minst 79 mol-% tereftalsyre og 30 mol-% eller mindre isoftalsyre. Ulempen med en slik harpiks er imidlertid at de mekaniske egenskapene ikke er tilstrekkelige for et antall anvendelsesområder, spesielt når det brukes relativt korte herdetider.

Hensikten med foreliggende oppfinnelse er derfor å frem-

bringe en pulvermaling og en polyesterharpiks for pulvermaling, som etter herding har god UV resistens i kombinasjon med gode mekaniske egenskaper, hvor de gode mekaniske egenskapene erholdes etter en relativ kort herdetid.

5

I henhold til oppfinnelsen oppfylles dette ved hjelp av en pulvermaling bestående av en polyepoksyharpiks, en polyesterharpiks og vanlige additiver. Polyesterharpiksen er i hovedsak basert på enheter av dikarboksylsyrer, og er særpreg
10 preget ved at det som dikarboksylsyrer anvendes minst 75 mol-% isoftalsyre og minst 5 mol-% 1,4-cykloheksandikarboksylsyre, som glykoler anvendes minst 50 mol-% forgrenede alifatiske glykoler med 5-11 karbonatomer, som eventuelt omfatter en estergruppe og maksimalt 50 mol-% alifatisk
15 glykol med 2-6 karbonatomer, og hvor monomerene med funksjonalitet tre eller høyere foreligger i en mengde på opptil 8 mol-% av dikarboksylsyrene pluss glykolene.

Ytterligere trekk fremgår av kravene 2 og 3.

20

Hovedtrekket i oppfinnelsen er at 1,4-cykloheksandikarboksy
25 sylsyrer har en uventet innvirkning på slagstyrken til belegget. Tidligere forsøk på å forbedre slagstyrken med en polymer basert på isoftalsyre, samtidig som man beholdt de øvrige egenskapene, ved å bruke en monomer som var kjent for å forbedre slagstyrken generelt, som f.eks. adipinsyre, var mislykket, og dette fremgår også av de sammenlignende eksemplene.

30 I henhold til en foretrukket utførelsesform er polyesterharpiksen i hovedsak basert på enheter av dikarboksylsyrer, glykoler og monomerer med en funksjonalitet på tre eller mer. Som dikarboksylsyrer anvendes minst 75 mol-% isoftalsyre og minst 5 mol-% 1,4-cykloheksandikarboksylsyre.

35

Det ble oppnådd meget gode resultater med en sur polyesterharpiks basert på 75 - 90 mol-% isoftalsyre og 10 - 25 mol-% 1,4-cykloheksandikarboksylsyre.

Mengden av forgrenet alifatisk glykol med 5 - 11 karbonatomer, fortrinnsvis 70 mol-% eller mer, og mer spesielt 90 mol-% eller mer, er foretrukket siden en slik mengde gir
5 produkter med bedre værbestandighet.

Innen de nevnte grenser kan det i tillegg til de nevnte glykoler anvendes alifatiske dioler som f.eks. etylenglykol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, heksan-2,5-diol,
10 heksan-1,6-diol, 2,2-[bis (4-hydroksysykloheksyl)]-propan-1,4-dimetylsykloheksan og 2,2,4-trimetylpentandiol-1,3 og mindre mengder av polyoler som f.eks. glyserol, heksantriol, pentaeryttrit, sorbitol, trimetyloletan, trimetylopropan og tris-(2-hydroksyetyl)-isocyanurat. Det er også
15 mulig å anvende epoksyforbindelser istedenfor dioler og det samme gjelder for polyoler.

Polyesterharpiksens fremstilles ved estrifisering eller inter-estrisering, eventuelt i nærvær av vanlige katalysatorer som f.eks. dibutyltinnoxid eller tetrabutyltitanat. Når prosess-betingelsene og COOH/OH forholdet er
20 passende valgt, vil sluttproduktene ha et syretall i området 45-56; i tilfeller hvor det brukes mer enn 75 mol-% isoftalsyre som dikarboksylsyre vil sluttproduktet ha et
25 syretall i området 45-55. Polyesterharpiksene har fortrinnsvis ingen frie hydroksylgrupper igjen, dvs. at hydroksydtallet er 10 eller lavere, og fortrinnsvis 5 mg KOH/g eller lavere.

30 Polyesterharpiksene har fortrinnsvis en glassomvandlings-temperatur (Tg) mellom 40 °C og 80 °C. Dette er viktig for pulvermalingens lagringsstabilitet.

Mengden av monomer med en funksjonalitet på tre eller mer
35 er fortrinnsvis innen området 0,2 - 6 mol-% i forhold til andre monomerer og spesielt i området 0,5 - 4,5 mol-%. Molekylvekten til polyesterer er fortrinnsvis i området 2500 - 7000 og mer spesielt i området 3000 - 5000. For-

trinnsvis er molekylvekten kombinert med mengden av forgrening valgt slik at polyesterens funksjonalitet er i området 2,1 - 3,5.

- 5 Som kryssbindingsmiddel brukes en epoksyharpiks med en funksjonalitet på 2 eller mer, dvs. trisglysidylisocyanurat (TGIC). Mengden som brukes av epoksyforbindelsen i pulvermalingen er avhengig av polyesterharpiksens syretall, og er i området 0,8 - 1,2, og fortrinnsvis 0,9 - 1,1 epoksyekvivalenter pr. karboksylekvivalent. Dette tilsvarer et masseforhold epoksyharpiks: polyesterharpiks på 4: 96 - 15 : 85.

- Polyesterharpiksen og epoksyharpiksen blandes homogent, fortrinnsvis i smeltet tilstand, ved hjelp av en ekstruder.
- 15 Som en regel tilsettes de vanlige additivene før ekstruderingen. Dette er spesielt tilfelle med flytemidler, herdekatalysatorer og eventuelle pigmenter og/eller fyllmidler. Ekstrudatet blir deretter avkjølt, malt og siktet, og fraksjonen med partikkelstørrelse 90 µm eller mindre påføres et substrat ved hjelp av en elektrostatisk sprøyteanordning og oppbevares i 10 - 30 minutter i en temperatur på 160 - 200 °C. Malingbelegget på det helt eller delvis dekkede substratet som herved erholdes har en utmerket kombinasjon av glans, flyt og mekaniske egenskaper samt
- 20 eksepsjonell god UV resistens, som illustreres i de etterfølgende eksempler.

- EP-A-24680 beskriver en bindemiddel for pulverlakk inneholdende en karboksylert polymer og triglysidyltriazolidin.
- 30 Den karboksylerte polymeren kan velges fra en rekke syrer. Det er ikke gitt noen antydninger om anvendelse av den meget spesifikke karboksylfunksjonelle polyesteren i henhold til den foreliggende oppfinnelsen som omfatter 1,4-sykloheksandikarboksylsyre.

- 35 EP-A-25478 beskriver et løsningsmiddelbasert termoherdende belegg basert på en blanding av et bindemiddel basert på aminoplaster og hydrofunksjonelle polyestere og organiske

løsningsmidler. Denne søknaden vedrører ikke pulverbelegg. Videre vedrører foreliggende oppfinnelse en meget spesifikk karboksyfunksjonell polyester.

5

EKSEMPEL I - VI.

Fremstilling av en polyesterharpiks.

En 3 liters reaktortank med termometer, rører og et destillasjonsapparat ble fylt med monomerene oppført i tabell 1 (i mol). Det ble satt på røring og en lett nitrogenstrøm ble ført over reaksjonsblandingen mens temperaturen ble økt til 200 °C under dannelsen av vann. Temperaturen ble gradvis økt til et maksimum på 250 °C og vannet ble destillert av. Reaksjonen ble fortsatt til polyesterens syretall var under 10 mg KOH/g.

Deretter ble monomeren til det andre trinnet tilsatt og estrifikasjonen ble fortsatt til et syretallet (AN) som vist i tabell 2. Den siste delen av prosessen ble utført under redusert trykk. Tabell 2 viser syretallet og viskositeten (η) målt i henhold til Emila Rheometer (i dPa, $D = 17,6s^{-1}$, 165 °C) og glassomvandlingstemperaturen (T_g , Mettler TA-3000 system, 5 °C/min).

25

TABELL 1. Antall mol monomer.

<u>1. trinn</u>	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>	<u>VI</u>
IPA ¹⁾	9,18	10,86	10,38	10,01	10,01	9,28
CHDA ²⁾	1,33	1,57	1,09	1,45	1,45	2,17
NPG ³⁾	10,76	12,18	11,47	11,46	44,46	11,45
TMP ⁴⁾	0,75	1,25	1,00	1,00	1,00	1,00
<u>2. trinn</u>						
IPA	2,75	3,25	3,00	3,00	3,00	3,00

¹⁾ isoftalsyre

²⁾ 1,4-sykloheksandikarboksylsyre

³⁾ neopentylglykol

30

4) trimetylolpropan

TABELL 2

	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>	<u>VI</u>
Teoretisk Mn	3000	3450	3000	3000	3000	3000
Funksjonalitet	2,75	3,25	3,00	3,00	3,00	3,00
Syretall AN	54	56	56	54	51	55
Viskositet η	245	650	575	490	533	405
Tg	56	62	62	61	59	57

5

EKSEMPEL VII.

Fremstilling av pulvermaling.

- 10 540 g av hver av de granulerte polyesterharpiksene i henhold til eksemplene I - VI ble tørrblandet med 60 g triglysidylisocyanurat, 300 g titandioksid pigment (ex-Kronos, Type C1 310), 9 g Resiflow PV-5 (et polyakrylat flytemiddel, ex-Worle), 4,5 g benzoin og eventuelt en mindre mengde
- 15 katalysator for å redusere geltiden, og deretter plassert i en ekstruderenhet (Buss Type PR 46 eller Werner and Pfleiderer ZSK 30). Ekstrudatet ble avkjølt, malt og siktet og siktefraksjonen $< 90 \mu\text{m}$ ble samlet opp for bruk som pulvermaling. Denne pulvermalingen ble elektrostatisk sprøytet på
- 20 stålplater som på forhånd var avfettet med trikloretan. Det ble brukt elektrostatisk sprøyteutstyr fra Gema, Type HP 720. Etter sprøyting med pulvermaling ble platene plassert i en temperatur på 200°C i en tid som er spesifisert i tabell 3. De følgende egenskaper ble bestemt:
- 25 - glans (Gardner 20°C og 60°C , ASTM-D-523-67)
 - mekaniske egenskaper (Reverse Impact, ASTM-D-2794-69) ved $11 \text{ kg/cm}^2 = \text{høyere enn } 160 \text{ psi}$.
 - flyt (visuell bedømmelse)
 - QUV (ASTM-G-52, lampe: UVB-313)
- 30 Resultatene er vist i tabell 3.

TABELL 3.

	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>	<u>VI</u>
Oppholdstid	15	10	10	10	12	8
Reverse Impact*	g	g	g	g	g	g
Flyt	g/mg	g	g/mg	g/mg	g/mg	g/mg
Glans 20 °C	83	82	72	83	79	82
60 °C	94	91	89	89	91	91
QUV (60°C)	-	1000	-	1100	1000	1000
Pulverstabilitet*	m	g	g	b	b	m
Geltid	90	550	95	70	69	70

*:

5 d: dårlig

m: moderat

b: bra

g: god

mg: meget godt

10

Med pulvermalingen i henhold til oppfinnelsen ble det
erholdt herdede pulverbelegg som etter 10 - 15 minutters
herding ved 200 °C hadde en QUV (60 °C) høyere enn 1000 og
god reverse impact.

15

SAMMENLIGNENDE EKSEMPEL A.

På samme måte som i eksemplene over ble det utført forsøk
med en monomer som har en generell fleksibilitetsforbedren-
de effekt : Adipinsyre (AA).

20

Monomerende er spesifisert i tabell 4, polyesterens egen-
skaper i tabell 5 og malingens resultater i tabell 6.

TABELL 4. Monomerer (mol).1. trinn

IPA	10.09
AA	0,5
NPG	10,84
TMP	0,75

2. trinn

IPA	2,75
-----	------

5

TABELL 5. Polyesteregenskaper.

Teoretisk Mn	3000
Funksjonalitet	2,75
Syretall AN	52
Viskositet η	270
Tg	56

TABELL 6. Malingsegenskaper.

10

	<u>I</u>
Oppholdstid	20
Reverse Impact*	m
Flyt	g
Glans 20 °C	72
60 °C	85
Pulverstabilitet*	m
Geltid	108

* se tabell 3 for betydningen av forkortelser.

15 I dette forsøket ble det ikke erholdt tilfredsstillende reverse impact.

P a t e n t k r a v

1. Pulvermaling, omfattende en polyesterharpiks, triglycidylcyanurat og vanlige additiver, hvor polyesterharpiksen
5 har et syretall i området 45 - 56 og et hydroksyltall på 10 eller lavere og er i det vesentlige basert på enheter av dikarboksylsyrer, glykoler og monomerer med funksjonalitet tre eller høyere,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det som dikarboksylsyrer anvendes minst 75 mol-% isoftalsyre og minst 5 mol-%
10 1,4-cykloheksandikarboksylsyre, som glykoler anvendes minst 50 mol-% forgrenede alifatiske glykoler med 5-11 karbonatomer, som eventuelt omfatter en estergruppe, og maksimalt 50 mol-% alifatisk glykol med 2-6 karbonatomer, og hvor monomerene med funksjonalitet tre eller høyere foreligger i en
15 mengde på opptil 8 mol-% av dikarboksylsyrene pluss glykolene.
2. Pulvermaling ifølge krav 1,
20 k a r a k t e r i s e r t v e d at isoftalsyre blir anvendt i en mengde på 75-90 mol-% og 1,4-cykloheksandikarboksylsyren anvendes i en mengde på 10-25 mol-%.
3. Pulvermaling ifølge et av kravene 1 - 2,
25 k a r a k t e r i s e r t v e d at vektforholdet triglycidylisocyanurat til polyesterharpiks ligger i området 4:96 og 15:85.
4. Polyesterharpiks med et syretall i området 45 - 56 og
30 et hydroksyltall på 10 eller lavere og som i de vesentlige er basert på enheter av dikarboksylsyrer, glykoler og monomerer med funksjonalitet tre eller høyere,
k a r a k t e r i s e r t v e d at dikarboksylsyrene omfatter minst 75 mol-% isoftalsyre og minst 5 mol-% 1,4-cykloheksandikarboksylsyre, glykolene utgjøres av minst 50
35 mol-% forgrenede alifatiske glykoler med 5-11 karbonatomer, som eventuelt kan omfatte en estergruppe og maksimalt 50 mol-% alifatiske glykoler med 2-6 karbonatomer, og hvor

monomerene med funksjonalitet tre eller høyere er tilstede i en mengde på inntil 8 mol-% av dikarboksylsyrene pluss glykolene.

- 5 5. Polyesterharpiks ifølge krav 4,
k a r a k t e r i s e r t v e d at dikarboksylsyrene
utgjøres i det vesentlige av 75-90 mol% isoftalsyre og 10-
25 mol-% 1,4-cykloheksandikarboksylsyre.