



POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY 59876

Patent dodatkowy  
do patentu

Zgłoszono: 25.II.1966 (P 113 180)

Pierwszeństwo: 24.IV.1965 Niemiecka  
Republika  
Federalna

Opublikowano: 30.V.1970

Kl. 75 c, 5/04

MKP B 44 d

1/34

UKD

Właściciel patentu: Chemische Werke Witten G.m.b.H., Witten (Niemiecka Republika Federalna)

## Sposób nakładania powłok na metale przez stapianie poliamidów w postaci proszków

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób nakładania powłok na metale przez stapianie poliamidów w postaci proszków.

Znane są różne metody nakładania warstwy tworzyw sztucznych na powierzchnie gorących elementów metalowych. Powszechnie stosowane są metody fluidyzacyjne, elektrostatyczne oraz natrysku płomieniowego. Do powlekania metali stosuje się tworzywa sztuczne głównie poliamidy, które nie mają zbyt dużego ciężaru cząsteczkowego, gdyż w przeciwnym przypadku lepkość stopu jest zbyt duża i powoduje powstawanie nierównej powierzchni przypominającej swym wyglądem skórę pomarańczową. Poliamidy winny w miarę możliwości mieć małą średnicę cząstek. Z tego względu stosuje się produkty mające lepkość właściwą od 1,0 do 1,3. Trudno jest znaną metodą kondensacji otrzymać poliamidy o średnicy cząstek mniejszej niż 0,3 mm, tak jak to jest wymagane do metod powlekania na gorąco, gdyż zmielenie poliamidów nastręcza trudności, a uzyskany produkt nie ma cząsteczek o kształtach kulistych.

Jakkolwiek mechaniczne wytrzymałości powłok uzyskanych przy zastosowaniu znanych metod wystarczają dla wielu zastosowań, to jednak dla niektórych celów wymagane jest uzyskanie powłok twardych, odporniejszych na ścieranie i ogólnie odporniejszych na czynniki mechaniczne, niż powłoki, które uzyskuje się w znany sposób.

2

Znany jest sposób wytwarzania poliamidów z kwasu izo- i/lub tereftalowego i alifatycznych dwuamin w postaci drobnoziarnistej, gdzie estry dwufenyłowe kwasów kondensuje się wstępnie z dwuaminami w obojętnym rozpuszczalniku, przy temperaturze od 20 do 150°, a następnie prowadzi się dalszą kondensację przy wyższych temperaturach, które sięgają blisko temperatur topnienia wytwarzanego poliamidu. Stopień polikondensacji może być regulowany przez zmianę temperatury kondensacji i czasu kondensacji.

Ponadto można w znany sposób utrzymać mały ciężar cząsteczkowy przez zastosowanie środków przerywających łańcuchy. Poliamidy otrzymane tą metodą przy użyciu aromatycznych kwasów dwukarboksylowych mają wielkość cząstek nadającą się do metod powlekania w stanie stopionym na gorąco. Trudność wytwarzania powłok z poliamidów otrzymanych z aromatycznych kwasów dwukarboksylowych polega na tym, że nie wykazują one ostrych granic temperatur topnienia, a przy lepkości właściwej od 1,0 do 1,3 mają bardzo duże lepkości w stanie stopionym. Oznacza to, że przeznaczane do powlekania elementy trzeba ogrzewać do bardzo wysokich temperatur, jeżeli w czasie powlekania tymi poliamidami chce się uzyskać dobre rezultaty. Wymagane temperatury sięgają 450 do 480°C. Oczywiście w temperaturach tych istnieje znaczne niebezpieczeństwo rozkładu termicznego.

Obecnie stwierdzono, że można otrzymać bardzo dobre gładkie powłoki o nadzwyczaj dobrych wytrzymałościach mechanicznych na powierzchniach metali metodą powlekania na gorąco w znany w zasadzie sposób drogą nakładania fluidalnego, elektrostatycznego lub powlekania płomieniowego przy zastosowaniu proszków poliamidowych, wytwarzanych przez reakcję estrów dwuaminyowego kwasu izo- i tereftalowego z alifatycznymi dwuaminami w obojętnych rozpuszczalnikach, jeżeli zastosuje się tego rodzaju proszki poliamidowe, przy których wytwarzaniu kondensację prowadzi się bez dodatków środków przerywających łańcuchy przy temperaturach od 100 do 170°C aż do uzyskania ciężaru cząsteczkowego odpowiadającego lepkości właściwej od 0,5 do 1,0.

Jest rzeczą nieoczekiwaną, że przy zastosowaniu poliamidu mającego lepkość niższą niż 0,8 uzyskuje się po krótkotrwałym stopieniu poliamidu odporne na uderzenia i bardzo wytrzymałe powłoki. Jakkolwiek czas zanurzania ogrzanego do temperatury 400°C elementu metalowego, na przykład podczas powlekania metodą fluidyzacyjną wynosi 1 do 1,5 sek., a czas rozprowadzania tworzywa na powierzchni przedmiotu wynosi 10 do 30 sek., uzyskuje się warstwę poliamidu, która po zerwaniu wykazuje lepkość właściwą będącą mniej więcej o 1,0 wyższą niż lepkość właściwa materiału wyjściowego.

W odróżnieniu od tego analogicznego poliamidu, który kondensowano w stanie stopionym przy użyciu soli, kwasów i dwuamin i który następnie poddano mieleniu otrzymuje się w porównywalnych warunkach film, o właściwościach wskazujących, że podczas zabiegu termicznego przy powlekaniu nastąpiła degradacja polimeru. Wymagane temperatury elementów metalowych mieszczą się w zakresie 350 do 430°C, a więc w zakresie stosowanym zazwyczaj w przypadku wykonywania powłok z alifatycznych poliamidów.

Przy metodzie powlekania na drodze elektrostatycznej korzystnie jest ogrzać przeznaczony do powlekania element przed nałożeniem powłoki tak jak w przypadku powlekania metodą fluidyzacyjną. Metodą elektrostatyczną można przy temperaturach pokojowych nakładać bowiem jedynie cienką warstwę. W poniższych przykładach objaśniono bliżej sposób według wynalazku.

Przykład I. Poliamid wytwarza się w następujący sposób. Do 70% molowych estru dwufenyloвого kwasu izoftalowego i 30% molowych estru dwufenyloвого kwasu tereftalowego, rozpuszczonych w wrzącym ksylenie dodano równocząsteczkowo ilości sześciometylenodwuaminy rozpuszczonej w ksylenie, wkraplając ją przy intensywnym mieszaniu przy temperaturze 140°C, a mieszanie ogrzewano 6 godzin przy temperaturze wrzenia i następnie prowadzono kondensację wtórną w ciągu dwóch godzin aż do uzyskania ciężaru cząsteczkowego odpowiadającego lepkości właściwej 0,77. Po ochłodzeniu, oddzieleniu i wysuszeniu otrzymano proszek, który wprowadzono do naczynia z dnem wykonanym z porowatego spieku szklanego, przy czym od dołu przetłaczano przez to dno

prąd powietrza o takiej sile, by wprowadzić proszek w stan fluidalny.

W złożu fluidalne wprowadzono blachę stalową ogrzaną w ciągu 4 minut do temperatury 380°. Blachę trzymano krótko we wnętrzu naczynia, wyciągnięto ją z niego i w ciągu 20 sek. trzymano na powietrzu, a następnie chłodzono w kąpieli wodnej. Powłokę poliamidową oddzielono od metalu przy pomocy noża. W przypadku użycia przygotowanej wstępnie blachy stalowej lub blachy ze stali VA powłoki nie można było oderwać. Powierzchnię warstwy oczyszczono mechanicznie z małych ilości przywierającego do niej tlenku żelazowego, a następnie zmierzono lepkość właściwą tej warstwy w mieszaninie fenolu i czterochloretnu. Wynosiła ona 1,62.

Przykład II. Analogicznie jak w przykładzie I zanurza się w złożu fluidalnym blachę stalową o temperaturze 380°C, którą następnie studzi się w powietrzu. Uzyskana warstwa była również gładka i wolna od pęcherzyków, lecz jej powierzchnia wykazywała nieco mniejszy połysk. Lepkość właściwa powłoki wynosiła 1,74.

Przykład III. Analogicznie jak w przykładzie I zanurza się do złoża fluidalnego blachę stalową ogrzaną do temperatury 440°. Blachę studzi się na powietrzu. W warstwie były widoczne pojedyncze bardzo małe pęcherzyki. Lepkość właściwa warstwy równa 2,2.

Przykład IV. Wytwarza się proszek poliamidowy tego samego rodzaju jak w przykładzie I, wykazujący lepkość właściwą 0,96. W tym celu w ciągu 3 godzin prowadzi się kondensację w dwuetylobenzynie przy temperaturze 150°. Przy użyciu uzyskanego proszku powleka się metodą fluidalną blachę stalową o temperaturze 400°, którą zanurza się w złożu fluidalnym i chłodzi na powietrzu. Po oddzieleniu warstwy poliamidu stwierdzono, że lepkość właściwa wynosi 1,78. Powłoka była gładka.

Przykład V. Wytwarza się proszek poliamidowy o lepkości właściwej 1,16 w sposób opisany w przykładzie I, przy czym po dodaniu środków przerywających łańcuchy prowadzi się kondensację w ciągu 6-ciu godzin we wrzącym dwuetylobenzynie przy temperaturze 173°. Za pomocą tego proszku powleka się blachę stalową metodą fluidalną. W przypadku ogrzania blachy do temperatury 400°C nie uzyskiwano całkowitego roztopienia proszku poliamidowego. Przy temperaturze 440° uzyskiwano pomarszczoną powierzchnię warstwy, a przy temperaturze 460° — w warstwie tworzyły się pęcherzyki, występował zapach charakterystyczny dla termicznego rozkładu, a w powierzchni warstwy tworzyły się kratery.

W warstwie stopionej przy temperaturze 440°C stwierdzono lepkość właściwą wynoszącą 1,08.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób nakładania powłok na metale przez stapianie poliamidów w postaci proszków przy zastosowaniu metody fluidyzacyjnej, elektrostatycznej

lub natrysku płomieniowego i przy użyciu poliamidów w postaci proszków uzyskanych przez kondensację z estrów dwuarylowych kwasu izo- i/lub tereftalowego z pierwszorzędowymi alifatycznymi aminami **znamienny tym**, że stosuje się proszki

poliamidowe, przy wytwarzaniu których kondensację bez dodatku środków przerywających łańcuchy prowadzi się przy temperaturach od 100° do 170° aż do uzyskania ciężaru cząsteczkowego odpowiadającego lepkości właściwej od 0,5 do 1,0.