

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **235856**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **411644**

(22) Data zgłoszenia: **18.03.2015**

(51) Int.Cl.

**C09D 5/03 (2006.01)**

**C09D 167/02 (2006.01)**

**C09D 177/00 (2006.01)**

(54)

**Kompozycja powłokowa w postaci termoutwardzalnego proszku**

(30) Pierwszeństwo:

**03.03.2015, IT, MI2015A000313**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**12.09.2016 BUP 19/16**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**02.11.2020 WUP 17/20**

(73) Uprawniony z patentu:

**PULVERIT S.P.A., Mediolan, IT**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**FRANCESCO BELLUCCO, Mediolan, IT**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Wojciech Marciniak**

**PL 235856 B1**

## Opis wynalazku

Niniejszy wynalazek dotyczy kompozycji powłokowej w postaci termoutwardzalnego proszku.

Konkretniej, niniejszy wynalazek dotyczy kompozycji powłokowej (lub farby) w postaci termoutwardzalnego proszku mającego doskonałą wszechstronność i utwardzalność, lub która może być polimeryzowana w niskiej temperaturze i która tworzy, po polimeryzacji, warstwę powłokową mającą doskonałe cechy estetyczne (takie jak połysk i przejrzystość), z doskonałymi właściwościami fizycznymi (przykładowo udarność, odpornością na odpryskiwanie, odpornością na zarysowanie i optymalną przyczepnością), odpornością barwy na żółknięcie, odpornością na wpływy atmosferyczne, odpornością na światło ultrafioletowe i doskonałą odpornością chemiczną (odpornością na kwasy i rozpuszczalniki, przykładowo).

Niniejszy wynalazek dotyczy także sposobu powlekania taką kompozycją powłokową lub farbą.

Dokładniej, niniejszy wynalazek dotyczy dziedziny kompozycji powłokowych w postaci termoutwardzalnego proszku.

Należy pamiętać, że do powlekania trójwymiarowych wyrobów, szczególnie gdy są przeznaczone do zastosowań (przykładowo w dziedzinie przemysłu samochodowego), dla których istnieją skrajnie sztywne wymagania w kategoriach jakości końcowego produktu, opracowano farby, które spełniają te szczególnie ostre warunki. Są to jednakże, niemal wyłącznie farby oparte na rozpuszczalnikach, ponieważ kompozycje powłokowe w postaci termoutwardzalnych proszków według stanu techniki, ogólnie proszków opartych na nasyconych żywicach poliestrowych i/lub opartych na żywicach epoksydowych, nie mają właściwości fizyko-chemicznych porównywalnych do właściwości farb opartych na rozpuszczalnikach, przykładowo głównie pod względem odporności na wpływy atmosferyczne (odpornością na kwaśny deszcz) i odporności na rozpuszczalniki.

Ponadto, ponieważ są termoutwardzalnymi kompozycjami powłokowymi, wymagają w przybliżeniu temperatur rzędu 160°C–200°C i czasów w zakresie od 10 do 15 minut dla uzyskania pełnego sieciowania/polimeryzacji.

Ostatnio jednakże krajowe i międzynarodowe przepisy dotyczące ochrony zdrowia, zdrowia i bezpieczeństwa w pracy, ochrony środowiska, zapobiegania pożarom i wybuchom, itp. narzuciły rosnące restrykcje na stosowanie rozpuszczalników organicznych w kompozycjach powłokowych, takich jak, przykładowo, kompozycje powłokowe lub ochronne. W szczególności, restrykcje związane z zanieczyszczeniem ograniczyły zakres stosowania powłok opartych na rozpuszczalnikach i wymagają rozwoju nowych typów produktów lub farb powłokowych, które nie zanieczyszczają, lub, w każdym przypadku, ograniczają zanieczyszczenie powietrza do minimum. Jednocześnie konieczne jest jednakże, aby żywica tworząca podłoże (środek wiążący) farby była komponowana tak, aby uzyskiwać warstwę powłokową mającą dobrą odporność na warunki pogodowe, ścieranie i rozpuszczalniki.

Z latami, tendencja ta doprowadziła więc do powstania alternatywnych rozwiązań takich jak oparte na wodzie kompozycje powłokowe, w których tradycyjny organiczny rozpuszczalnik zastąpiono wodą i/lub doprowadziła do poszukiwania nowych kompozycji powłokowych w postaci proszku, spełniających ostre jakościowe warunki, głównie wymagane przez zastosowania na trójwymiarowych wyrobach metalowych lub niemetalowych, głównie użytkowanych na zewnątrz.

Kompozycje sieciowane za pomocą UV, głównie oparte na nienasyconych poliestrach, są znane i stosowane w dziedzinie kompozycji powłokowych w postaci proszku. Są to jednakże kompozycje powłokowe, które są zasadniczo stosowane i nadające się do użytku na podłożach drewnianych i tylko na produktach, które nie mają złożonej trójwymiarowej struktury. Nienasycony poliester, w istocie, jest sieciowany przez zwiększanie masy cząsteczkowej w mechanizmie rodnikowym, w którym tworzenie wolnego rodnika zachodzi pod działaniem promieniowania UV, które pada na powlekany element.

Oczywiste jest więc, przykładowo, że w obszarach elementu nie oświetlanych promieniowaniem UV polimeryzacja nie może zajść i wskutek tego otrzymany produkt nie spełnia koniecznych jakościowych wymagań, głównie jeśli produkt jest trójwymiarowy i niepłaski.

Celem wynalazku jest więc znalezienie termoutwardzalnej kompozycji powłokowej w postaci proszku, która przewyższy wady kompozycji powłokowych w postaci termoutwardzalnego proszku ze stanu techniki.

Konkretniej, celem niniejszego wynalazku jest znalezienie termoutwardzalnej kompozycji powłokowej w postaci proszku, która wykazuje doskonałą wszechstronność, utwardzalność w niskich temperaturach i która tworzy po polimeryzacji, warstwę powłokową z doskonałymi cechami estetycznymi (ta-

kimi jak połysk i przejrzystość), z doskonałymi właściwościami fizycznymi (przykładowo udarnością, odpornością na odpryskiwanie, odpornością na zarysowanie i optymalną przyczepnością), odpornością barwy na żółknięcie, odpornością na wpływy atmosferyczne, odpornością na światło ultrafioletowe i doskonałą odpornością chemiczną (przykładowo, odpornością na kwasy i rozpuszczalniki).

Dokument US 20110269908 A1 ujawnia jednoskładnikową proszkową kompozycję powlekającą utwardzaną termicznie.

Dokument WO 2010108962 A1 ujawnia kompozycję nienasyconej żywicy poliestrowej, podczas gdy dokument CN 103570930 A1 ujawnia sposób wytwarzania nienasyconego poliestru.

Te cele, a nawet więcej, osiąga się w niniejszym wynalazku.

Niniejszy wynalazek dotyczy termoutwardzalnej kompozycji powłokowej w postaci proszku, zawierającej:

- nienasycony polimer wybrany spośród poliestrów lub poliamidów lub ich mieszanin, przy czym polimer ma  $T_g$  w zakresie od 50 do 70°C, lepkość w zakresie od 2000 do 9000 centypuazów w temperaturze 200°C, korzystnie od 2500 do 4500, temperaturę topnienia w zakresie od 60 do 80°C, z polarnymi grupami funkcyjnymi z liczbą kwasową w zakresie od 5 do 60 mg KOH/g, korzystnie od 20 do 50 mg KOH/g, i z liczbą hydroksylową w zakresie od 0 do 20 mg KOH/g, korzystnie od 2 do 10 mg KOH/g;
- katalizator/inicjator, którym jest organiczny nadtlenuk wybrany spośród nadtlenuogłanów dialkilo, nadtlenuoestrów tert-alkilowych, nadtlenuoketali ditert-alkilowych, nadtlenuoeterów di-tert-alkilowych, mających temperaturę zmniejszenia stężenia do połowy po 10 godzinach w zakresie od 49°C do 140°C;
- pochłaniacz wolnych rodników, który jest wybrany spośród hydrochinonu, 1,4-dihydroksybenzenu i/lub ich pochodnych, lub związków należących do rodziny HALS mających temperaturę topnienia w zakresie od 50 do 90°C.

Kolejny cel niniejszego wynalazku dotyczy sposobu powlekania podłoża kompozycją powłokową.

Nienasyconym polimerem korzystnie jest nienasycony poliamid otrzymany przez polikondensację nienasyconych kwasów dikarboksylowych i mono-podstawionych diamin alifatycznych lub mono-podstawionych diamin cykloalifatycznych.

Polarnymi grupami funkcyjnymi są grupy -OH, -COOH, -CON(R<sub>1</sub>) (R<sub>2</sub>) itp., obecne w takiej ilości, aby zapewnić, że nienasycony polimer „zwilża” wypełniacze i pigmenty, gdy występują.

Organiczny nadtlenuk jest korzystnie wybrany spośród nadtlenuku benzoilu, nadtlenuoctanu tert-butylo, nadtlenubenzoesu tert-butylo, nadtlenuku dikumylo. Pośród związków wskazanych jako katalizatory, korzystne są związki mające dłuższy okres użytkowania, aby umożliwić przechowywanie końcowego produktu przez czasy dłuższe niż 6 miesięcy z temperaturami nie wyższymi niż 30°C.

Korzystnym pochłaniaczem wolnych rodników jest tert-butylohydrochinon (TBHC).

Można również użyć dodatkowej ilości benzoiny, która również działa jako pochłaniacz wolnych rodników.

Kompozycja powłokowa według niniejszego wynalazku korzystnie zawiera:

- nienasycony polimer w ilości w zakresie od 50 do 98% wagowych względem łącznej masy kompozycji;
- katalizator w ilości w zakresie od 0,01 do 1% wagowych względem łącznej masy kompozycji;
- pochłaniacz wolnych rodników w ilości w zakresie od 0,01 do 1% wagowych względem łącznej masy kompozycji;
- pigment i/lub wypełniacz w ilości w zakresie od 0 do 48% wagowych względem łącznej masy kompozycji.

Poza składnikami wymienionymi powyżej, kompozycja powłokowa w postaci termoutwardzalnego proszku może więc również zawierać pigmenty i wypełniacze.

Pigmenty stosowane w kompozycji powłokowej według niniejszego wynalazku są wybrane spośród:

- pigmentów organicznych takich jak PY14 (CAS 546875-7), PO36 (CAS 12236-62-3), PO73 (CAS 8462-59-7), PY194 (82199-12-0), PY83 (CAS 5567-15-7), PO34 (CAS 239898-6), PY154 (CAS 68134-22-5), PO13 (CAS 3520-72-7), PY139 (CAS 36888-99-0), PV19 (CAS 1047-16-1), PR48:3 (CAS 15782-05-5), PV23 (CAS 6358-30-1), PR57:1 (CAS 5281-04-09), PR122 (CAS 980-26-7), PR188 (CAS 61847-481), PR146 (CAS 5280-68-2), PR254 (CAS 84632-65-5), PR170 (CAS 2786-76-7), PG7 (CAS 1328-53-6), PB15:1 (CAS 14714-8), PB15:3 (CAS 147-14-8); i/lub

- pigmentów nieorganicznych takich jak: dwutlenek tytanu (CAS 13463-67-7), PY42 (CAS 20344-49-4), PY53 (CAS 8007-18-9), py42 (CAS 51274-00-1), PB24 (CAS 68186-903), PY184 (CAS 14059-33-7), PR101 (CAS 1309-37-1), PV15 (12769-96-9), PG17 (CAS 14302-13-7), PB29 (CAS 10135730-6), PB7 (CAS1333-86-4), PB11 (CAS 1317-61-9).

Wypełniacze stosowane w kompozycji powłokowej według niniejszego wynalazku są wybrane spośród:

naturalnego siarczanu baru (CAS 7727-43-7), strącanego siarczanu baru (CAS 7727-43-7), węglanu wapnia (CAS 471-34-1), talku (CAS 14807-96-6), wodorotlenku glinu (CAS 21645-51-2), nefelinu (CAS 37244-96-5) i/lub ich mieszanin.

Możliwe dalsze dodatkowe składniki występują w zmiennej ilości, która może najwyżej stanowić 2% wagowych względem łącznej masy kompozycji i tymi dodatkowymi składnikami są korzystnie:

- benzoina lub  $\text{PhCH(OH)C(O)Ph}$  w ilości w zakresie od 0,30 do 0,70% wagowych względem łącznej masy kompozycji;
- воск polietylenowy w ilości w zakresie od 0,10 do 0,30% wagowych względem łącznej masy kompozycji;
- poliakrylan w ilości w zakresie od 0,10 do 1% wagowych względem łącznej masy kompozycji.

Korzystna kompozycja powłokowa według niniejszego wynalazku składa się z:

- nienasyconego poliamidu mającego liczbę  $\text{OH} < 5$  mg KOH/g, liczbę kwasową 20–50 mg KOH/g, lepkość w zakresie od 2500 do 4500 cP w temperaturze 200°C,  $T_g$  w zakresie od 52°C do 60°C i temperaturę topnienia w zakresie od 60°C do 70°C w ilości w zakresie od 50 do 98% wagowych względem łącznej masy kompozycji;
- nadtlenu dikumylu w ilości w zakresie od 0,8 do 1,0% wagowych względem łącznej masy kompozycji;
- tert-butylo-hydrochinonu w ilości w zakresie od 0,05 do 0,10% wagowych względem łącznej masy kompozycji;
- pigmentu i/lub wypełniacza w ilości w zakresie od 0 do 48% wagowych względem łącznej masy kompozycji;
- benzoiny lub  $\text{PhCH(OH)C(O)Ph}$  w ilości w zakresie od 0,40 do 0,70% wagowych względem łącznej masy kompozycji;
- wosku polietylenowego w ilości w zakresie od 0,20 do 0,30% wagowych względem łącznej masy kompozycji;
- poliakrylanu w ilości w zakresie od 0,40 do 1,00% wagowych względem łącznej masy kompozycji.

Ilość pigmentu i/lub wypełniacza waha się w szczególnie szerokim zakresie, który głównie zależy od barwy kompozycji powłokowej. W przypadku białej kompozycji powłokowej, przykładowo, pigment występuje w ilości równej w przybliżeniu 25% wagowych względem łącznej masy kompozycji, podczas gdy w przypadku czarnej kompozycji powłokowej, pigment występuje w ilości równej w przybliżeniu 1% wagowych i wypełniacz w ilości równej w przybliżeniu 24% wagowych, przy czym zawartości procentowe wskazano względem łącznej masy kompozycji powłokowej.

Niniejszy wynalazek dotyczy także sposobu powlekania podłoża, który obejmuje osadzanie i przywieranie kompozycji powłokowej w postaci termoutwardzalnego proszku według niniejszego wynalazku, na podłożu do powlekania i polimeryzacji osadzonej kompozycji powłokowej w temperaturze w zakresie od 100 do 120°C, korzystnie od 100 do 110°C, przez czas w zakresie od 5 do 10 minut, korzystnie od 7 do 10 minut.

Kompozycja powłokowa w postaci termoutwardzalnego proszku według niniejszego wynalazku jest szczególnie korzystna, ponieważ, dzięki swojemu szczególnemu składowi, pozwala połączyć zalety polimeryzacji UV z naturalnymi zaletami termoutwardzalnych farb proszkowych, które nakłada się w tradycyjnym piecu na gorące powietrze.

Nadtlenek organiczny, obecny jako katalizator w kompozycji powłokowej według niniejszego wynalazku, w istocie rozkłada się termicznie i generuje wolny rodnik, który wyzwała reakcję polimeryzacji.

Nienasycony polimer, korzystnie nienasycony poliamid kompozycji powłokowej według niniejszego wynalazku, ulega sieciowaniu/polimeryzacji, zwiększając masę cząsteczkową, z mechanizmem rodnikowych, gdzie tworzenie wolnego rodnika jest inicjowane dzięki rozkładowi termicznemu nadtlenu, a nie przeciwnie wskutek działania promieniowania UV, jak to jest w przypadku poprzednio opisanych kompozycji powłokowych w postaci proszku utwardzanego za pomocą UV.

Ponieważ polimeryzacja jest polimeryzacją rodnikową, wskutek tego przebiega ze znacznie wyższą szybkością w porównaniu z kinetyką addycyjną lub kondensacyjną. Ponadto, temperatura, do której należy podgrzać wyrób, na który nakładana jest kompozycja powłokowa według niniejszego wynalazku, jest znacznie niższa. Dostateczne jest w istocie ogrzanie wyrobu do temperatury około 100–120°C w porównaniu ze 180°C–200°C koniecznymi w przypadku tradycyjnej termoutwardzalnej kompozycji powłokowej według stanu techniki.

Dostateczne jest w istocie stopienie proszku pokrywającego wyrób z uzyskaniem ruchliwości polimeru, podczas gdy zachodzi rzeczywista reakcja polimeryzacji, jak już wspomniano, następnie i przez mechanizm rodnikowy inicjowany przez rozkład termiczny nadtlenu.

Kompozycja powłokowa w postaci termoutwardzalnego proszku według niniejszego wynalazku jest więc szczególnie korzystna, ponieważ reaguje w znacznie niższej temperaturze (około 100–110°C) w porównaniu z wymaganą dla klasycznej termoutwardzalnej farby proszkowej (od 160 do 200°C) i sieciowanie ulega ukończeniu w znacznie krótszych czasach (kilka sekund) w porównaniu z 10–15 minutami dla tradycyjnej termoutwardzalnej farby proszkowej.

Kompozycja powłokowa w postaci termoutwardzalnego proszku jest również szczególnie korzystna, ponieważ dzięki swojemu szczególnemu składowi, sieciowanie/polimeryzację można uzyskać w dowolnej części powierzchni powlekanej tą kompozycją, ponieważ nie jest konieczne poddanie części naświetlaniem promieniowaniem UV dla zainicjowania procesu rodnikowego.

Możliwe więc jest powlekanie trójwymiarowych wyrobów, nawet skrajnie złożonych, a nie tylko wyrobów płaskich.

Nadtlenki stosowane jako inicjatory/katalizatory są nadtlenkami organicznymi i są trwałe do temperatury 100–110°C. Trwałość nadtlenku odnosi się do jego tendencji do rozkładania się na dwa rodniki R\*. Im większa trwałość nadtlenku, tym mniejsza jego tendencja do rozkładu. Ten parametr mierzy się jako temperaturę, przy której po 10 godzinach, stężenie nadtlenku maleje do połowy.

Obecność pochłaniaczy wolnych rodników, tj. korzystnie związków z rodziny hydrochinonów, pozwala na przedłużenie życia nadtlenku: w istocie, chronią one kompozycję powłokową w fazach ogrzewania procesu produkcyjnego, a podczas fazy nanoszenia pozwalają kompozycji osiągnąć, podczas procesu stapiania na powlekanym wyrobie, optymalną wielkość lepkości przed rozpoczęciem fazy polimeryzacji. Dla osiągnięcia dobrego przepływu podczas procesu topnienia, lepkość stopu musi osiągać wartości w zakresie 2000–3500 cP w temperaturze 200°C przez czas w zakresie od 3 do 5 minut. Takie wartości lepkości są optymalne dla uzyskania koniecznego przepływu, jak również uniknięcia problemów kapania z krawędzi.

Kompozycja powłokowa w postaci termoutwardzalnego proszku według niniejszego wynalazku wykazuje również wielką zaletę możliwości nanoszenia i sieciowania na tych samych instalacjach przystosowanych do przetwarzania klasycznych termoutwardzalnych powłok proszkowych: końcowa fizyczna postać kompozycji powłokowej według wynalazku (przykładowo, proszkowej kompozycji powłokowej według niniejszego wynalazku ma krzywą granulometryczną typu <30 mikrometrów: 40%, <73 mikrometrów: 90%; <100 mikrometrów: 100%), a sposoby nanoszenia są w istocie takie same i produkt można więc zawsze sieciować w piecu z wymuszoną cyrkulacją na gorące powietrze, lecz przy krótszych czasach i niższych temperaturach, jak wyjaśniono powyżej.

W opisie i przykładach niniejszego zgłoszenia patentowego, lepkość mierzy się zgodnie ze sposobem ASTM D 4287.

W szczególności, polimeryzowana warstwa powłokowa zgodnie z niniejszym ujawnieniem ma następującą charakterystykę fizyczną:

- bezpośrednią i pośrednią udarność (ISO 6272) wyższą niż 25 kg\*cm;
- głębokie zarysowanie przyrządem Erichsen (ISO 1520)  $\geq 5$  mm;
- przywieranie do metalu i MDF (ISO 2409) równe GT0;
- twardość Wolfa-Wilbarga (ASTM D 3363) równa H–4H;
- odporność na odpryskiwanie przy uderzeniu kamieniem (ISO 20567) wynosi <2,5.

Pod względem odporności na środki chemiczne, polimeryzowana warstwa powłokowa według niniejszego ujawnienia ma następujące właściwości:

- odporność na MEK (ASTM D4752) równą 150 podwójnym powłokom bez zmiękczenia polimeryzowanej warstwy;
- odporność na rozpyloną solankę (ISO 9227): po 500 godzinach ekspozycji, penetracja kropli w krzyżowym nacięciu wynosi < 1 mm;
- humidostat (ISO 6227) po 500 godzinach, nieobecność pęcherzenia, tj. warstwa niezmienniona.

Pod względem odporności na czynniki atmosferyczne, polimeryzowana warstwa powłokowa według niniejszego ujawnienia ma właściwości równe lub wyższe niż produkt klasy 2, tj.:

- zachowanie połysku wyższe niż 50% po ekspozycji przez 2000 godzin na działanie lampy ksenonowej (EN 11341).

#### Sposób wytwarzania proszkowej kompozycji powłokowej według niniejszego wynalazku

Najpierw opisano sposób wytwarzania dla uzyskania kompozycji powłokowej w postaci termoutwardzalnego proszku według niniejszego wynalazku, z kolei do nanoszenia na wyrób powlekany.

Proszkowa kompozycja powłokowa według niniejszego wynalazku może być wytwarzana za pomocą sprzętu, który obejmuje, przykładowo, mieszalnik lub mieszalnik turbinowy, wyciągarkę, jeden lub większą liczbę kalandrów, oraz maszynę młotkującą i młyn rozdrabniający.

Całość lub część składników kompozycji miesza się na sucho (30 minut przy 50–150 obrotach na minutę lub miesza turbinowo przez 5 minut przy 1000 obrotów na minutę). Fazę mieszania prowadzi się w temperaturze w zakresie od 15°C do 30°C, pod warunkiem, że otrzymana jest zasadniczo jednorodną mieszaninę.

Warunki do zastosowania w mieszalniku lub mieszalniku turbinowym, poza czasem i liczbą obrotów na minutę, można dogodnie określić na podstawie wiedzy specjalisty w tej dziedzinie.

Kompozycja powłokowa według niniejszego wynalazku jest następnie przetwarzana na wyciągarkę wyposażoną w sterowanie temperaturą (chłodzenie) dla zapobiegania rozkładowi nadtlenu. Odpowiednie środki są również stosowane w tym samym celu w sposobie chłodzenia wyciąganego produktu na wylocie głowicy wyciągarki.

Dla wytworzenia kompozycji powłokowej według niniejszego wynalazku, możliwe więc jest przyjęcie dwu alternatywnych sposobów. Pierwszy sposób obejmuje:

- a) mieszanie na sucho całości lub części składników kompozycji powłokowej (30 minut przy 50–150 obrotach na minutę lub mieszanie turbinowe przez 5 minut przy 1000 obrotów na minutę);
- b) wyciąganie w kontrolowanej temperaturze (niższej lub równej 100°C dla czasów przebywania krótszych niż 1 minuta);
- c) szybkie chłodzenie (doprowadzanie materiału na wylocie pierwszego kalandra do temperatury niższej niż 70°C);
- d) rozdrabnianie w kontrolowanej temperaturze (niższej niż 30°C dla uniknięcia problemów z pakowaniem ze względu na niską Tg polimeru).

Alternatywnie, można realizować następujące etapy:

- a) mieszanie na sucho wszystkich składników kompozycji powłokowej, poza katalizatorem (30 minut przy 50–150 obrotach na minutę lub mieszanie turbinowe przez 5 minut przy 1000 obrotów na minutę);
- b) wyciąganie w kontrolowanej temperaturze i dodawanie katalizatora przez dozowanie na głowicy wyciągarki (niższej lub równej 100°C dla czasów przebywania krótszych niż 1 minuta);
- c) szybkie chłodzenie (doprowadzanie materiału na wylocie pierwszego kalandra do temperatury niższej niż 70°C);
- d) rozdrabnianie w kontrolowanej temperaturze (niższej niż 30°C dla uniknięcia problemów z pakowaniem ze względu na niską Tg polimeru).

Drugi alternatywny proces produkcyjny jest szczególnie korzystny, ponieważ pozwala na zminimalizowanie czasów ekspozycji katalizatora (tj. nadtlenu) na działanie wysokich temperatur (tylko czas przebywania w wyciągarkę), tak więc ochronę katalizatora przed rozkładem i zwiększenie jego skuteczności podczas początkowej fazy sieciowania.

#### Sposób powlekania i sposób polimeryzowania

Kolejnym przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób powlekania kompozycją powłokową w postaci termoutwardzalnego proszku.

Sposób ten pozwala na utworzenie warstwy powłokowej z kompozycji powłokowej w postaci termoutwardzalnego proszku.

W szczególności, kompozycja powłokowa w postaci termoutwardzalnego proszku przywiera do powierzchni powlekanego wyrobu, tj. wyrobu, na którym należy utworzyć warstwę powłokową. Powlekany wyrób może mieć dowolną formę lub być dowolnym materiałem, który wytrzymuje temperatury w zakresie od 100°C do 120°C przez kilka minut (do 10 minut).

Przywieranie kompozycji powłokowej w postaci termoutwardzalnego proszku według niniejszego wynalazku do powlekanego wyrobu można uzyskać za pomocą powlekania lub powlekania elektrostatycznego lub powlekania w układzie złoża fluidalnego.

Ponadto, powłoka kompozycji powłokowej w postaci termoutwardzalnego proszku według niniejszego wynalazku może być jedyną powłoką nałożoną na powlekany wyrób lub może być dolną, górną lub pośrednią powłoką.

W tym przypadku, kompozycja powłokowa w postaci termoutwardzalnego proszku według niniejszego wynalazku może również być наносzona, w istocie, jako dolna warstwa powłokowa i z kolei wykańczana cieklą rozpuszczalnikową lub wodną farbą dla uzyskania jakościowo doskonałego wyniku w postaci poziomu wykończenia powierzchni (wyrównanie i połysk).

Gdy spowoduje się przywarcie kompozycji powłokowej w postaci termoutwardzalnego proszku według niniejszego wynalazku do powlekanego wyrobu, ogrzewa się go do temperatury w zakresie od 100 do 120°C, korzystnie od 100 do 110°C, przez czas w zakresie od 5 do 10 minut, korzystnie od 7 do 10 minut. Katalizator nadtlenkowy ulega rozkładowi, aktywując rodnikową polimeryzację polimeru i tworzenie warstwy powłokowej, charakteryzującej się doskonałą zdolnością przywierania, połyskiem, odpornością na czynniki atmosferyczne.

Kompozycja powłokowa w postaci termoutwardzalnego proszku według niniejszego wynalazku jest równomiernie наносzona na podłoże (który może więc być warstwą farby lub powlekanym wyrobem) i następnie ogrzewana tak, że może zajść reakcja polimeryzacji (lub sieciowania lub utwardzania).

Nadtlenek organiczny, występujący jako katalizator w kompozycji powłokowej według niniejszego wynalazku, rozkłada się termicznie i generuje wolny rodnik, który wyzwala reakcję polimeryzacji. Nienasycony polimer, korzystnie nienasycony poliamid z kompozycji powłokowej według niniejszego wynalazku, ulega sieciowaniu/polimeryzacji, zwiększając masę cząsteczkową, przez mechanizm rodnikowy.

Polimeryzacja jest więc polimeryzacją rodnikową, aktywowaną termicznie, która zachodzi zatem ze znacznie większą szybkością i w znacznie niższej temperaturze w porównaniu z warunkami koniecznymi w przypadku tradycyjnej termoutwardzalnej kompozycji powłokowej według stanu techniki.

Jak wskazano powyżej, w istocie dostateczne jest osiągnąć temperatury w zakresie od 100 do 120°C, przez czas w zakresie od 5 do 10 minut, dla uzyskania warstwy powłokowej charakteryzującej się doskonałą zdolnością przywierania, połyskiem, odpornością na czynniki atmosferyczne.

### Przykłady

Pewne przykłady kompozycji powłokowych według niniejszego wynalazku i pewne przykłady porównawcze przedstawiono poniżej dla celów poglądowych, nie stanowiących ograniczenia niniejszego wynalazku.

#### Przykład 1

680,5 części nienasyconego poliamidu (CAS: 63428-84-2), mającego liczbę OH < 5 mg KOH/g, liczbę kwasową 20–26 mg KOH/g, lepkość równą 3 200 cP w temperaturze 200°C, Tg równą 53°C i temperaturę topnienia równą 63°C, mieszano na sucho przez 30 minut przy 50–150 obrotach na minutę z 40 częściami przedmieszki ciekłych polimerów akrylowych (CAS: 26760-85-0; konkretnie prop-2-enian 2-etyloheksylu – prop-2-enian butylu (1:1)) na bazie hydroksylowanego poliestru (CAS: 25135-73-3; konkretnie benzeno-1,3-dikarboksylan dimetylu; kwas 2,3-dimetylo-tereftalowy; glikol etylenowy), 4 częściami ciekłego polimeru akrylowego (CAS: 26760-85-0; konkretnie prop-2-enian 2-etyloheksylu – prop-2-enian butylu (1:1)) na nośniku krzemionkowym (CAS: 7631-86-9), 15 części wosku polietylenowego (CAS: 8002-74-2), 10 częściami nadtlenku benzoilu (CAS: 94-36-0), 0,5 częściami hydrochinonu (CAS: 123-31-9) i 250 częściami barwnika, rutylowego dwutlenku tytanu (CAS: 13463-67-7).

Tak otrzymaną mieszaninę wytłaczano następnie w kontrolowanej temperaturze, tj. temperaturze która jest taka, że materiał na wylocie głowicy wytłaczarki nie przekracza 105°C, dla czasów przebywania krótszych niż minuta; wytłaczany materiał poddawano szybkiemu chłodzeniu, doprowadzając materiał na wylocie pierwszego kalandra do temperatury równej 67°C. Ochłodzony wytłoczony materiał następnie rozdrobniono w kontrolowanej temperaturze niższej niż 30°C, utrzymywanej na tym poziomie przez dodawanie ciekłego azotu na okruchy do rozdrabniania.

W taki sposób otrzymano białą kompozycję powłokową w postaci termoutwardzalnego proszku.

#### Przykład 2

650 części nienasyconego poliamidu (CAS: 63428-84-2), mającego liczbę OH < 5 mg KOH/g, liczbę kwasową 20–26 mg KOH/g, lepkość równą 3200 cP w temperaturze 200°C, Tg równą 53°C i temperaturę topnienia równą 63°C, mieszano na sucho przez 30 minut przy 50–150 obrotach na minutę z 40 częściami przedmieszki ciekłych polimerów akrylowych (CAS: 26760-85-0; konkretnie prop-2-enian 2-etyloheksylu – prop-2-enian butylu (1:1)) na bazie hydroksylovanego poliestru (CAS: 25135-73-3; konkretnie benzeno-1,3-dikarboksylan dimetylu; kwas 2,3-dimetylo-tereftalowy; glikol etylenowy), 4 częściami ciekłego polimeru akrylowego (CAS: 26760-85-0; konkretnie prop-2-enian 2-etyloheksylu – prop-2-enian butylu (1:1)) na nośniku krzemionkowym (CAS: 7631-86-9), 5 częściami wosku polietylenowego (CAS: 8002-74-2), 4 częściami benzoiny (CAS 119-53-9), 8 części nadtlenuoctanu tert-butylu (CAS 540-88-5), 0,7 częściami tert-butylhydrochinonu (CAS 1948-33-0), 421,7 części siarczanu baru (CAS 7727-43-7) i 10 częściami barwnika, sadzy (CAS 1333-86-4).

Zgodnie z tą samą procedurą jak w Przykładzie 1, otrzymano czarną kompozycję powłokową w postaci termoutwardzalnego proszku.

#### Przykład 3

650 części nienasyconego poliamidu (CAS: 63428-84-2), mającego liczbę OH < 10 mg KOH/g, liczbę kwasową 42-48 mg KOH/g, lepkość równą 4200 cP w temperaturze 200°C, Tg równą 57°C i temperaturę topnienia równą 65°C, mieszano na sucho przez 30 minut przy 50-150 obrotach na minutę z 40 częściami przedmieszki ciekłych polimerów akrylowych (CAS: 26760-85-0; konkretnie prop-2-enian 2-etyloheksylu – prop-2-enian butylu (1:1)) na bazie hydroksylovanego poliestru (CAS: 25135-73-3; konkretnie benzeno-1,3-dikarboksylan dimetylu; kwas 2,3-dimetylo-tereftalowy; glikol etylenowy), 4 częściami ciekłego polimeru akrylowego (CAS: 26760-85-0; konkretnie prop-2-enian 2-etyloheksylu – prop-2-enian butylu (1:1)) na nośniku krzemionkowym (CAS: 7631-86-9), 5 częściami wosku polietylenowego (CAS: 8002-74-2), 4 częściami benzoiny (CAS 119-53-9), 10 częściami nadtlenu dikumylu (CAS 80-43-3), 0,5 częściami tert-butylhydrochinonu (CAS 1948-33-0), 484,5 częściami siarczanu baru (CAS 7727-43-7), 50 częściami nefelinu (CAS 37244-96-5), 5 częściami dwutlenku tytanu (CAS 13463-67-7), 10 częściami żółtego tlenku żelaza (CAS 20344-49-4), 2 częściami czerwonego tlenku żelaza (CAS 1309-37-1) i 2 częściami sadzy (CAS 1333-86-4).

Zgodnie z tą samą procedurą jak w Przykładzie 1, otrzymano brązowo zabarwioną kompozycję powłokową RAL 8008 w postaci termoutwardzalnego proszku.

#### Przykład 4

Wyrób mający postać trójwymiarową, konkretniej pudełko do wytwarzania elektrycznych tablic rozdzielczych, powlekano kompozycją powłokową w postaci termoutwardzalnego proszku otrzymanego jak opisano w poprzednich przykładach 1–3, za pomocą powlekania lub powlekania elektrostatycznego.

Wyrób powlekany kompozycją powłokową według niniejszego wynalazku doprowadzono następnie do temperatury 110°C przez 7 minut.

Tak powlekany wyrób z warstwą powłokową polimeryzowaną według niniejszego ujawnienia charakteryzuje się fizykochemicznymi właściwościami wskazanymi w poniższych Tabelach 1 i 2.

Fizykochemiczne właściwości podobnego wyrobu powlekanego kompozycją powłokową w postaci termoutwardzalnego proszku według stanu techniki wskazano w ostatnim wierszu tych tabel: konkretniej, użyto czerwono zabarwionej poliestrowej farby RAL 3000 klasy 1 bez TGIC (utwardzanej β-hydroksyalkiloamidem). Taka proszkowa kompozycja powłokowa jest oparta na nasyconej żywicy poliestrowej (SPR), sieciowanej za pomocą procesu polikondensacji (a więc odwracalnego) w obecności 5% wagowych β-hydroksyalkiloamidu (CAS 6334-25-4), przy czym 5% wagowych obliczono względem masy wiążącej żywicy poliestrowej.

Różnica pomiędzy proszkową kompozycją powłokową według stanu techniki i proszkową kompozycją powłokową według niniejszego wynalazku jest fundamentalna pod względem wiążącego polimeru (nasycony zamiast nienasyconego i tylko natury poliestrowej) i katalizatora (β-hydroksyalkiloamid zamiast nadtlenu).

Różnica w systemie wiązania implikuje również oczywiście różnicę w mechanizmie wzrostu masy cząsteczkowej : kompozycja powłokowa według stanu techniki ulega sieciowaniu w reakcji polikondensacji (odwracalnej), podczas gdy kompozycja powłokowa według niniejszego wynalazku ulega sieciowaniu za pomocą polimeryzacji rodnikowej (nieodwracalnej).

Tabela 1

|                           | Bezpośrednia i pośrednia udarność<br>{ISO 6272}<br>(kg*cm) | Głębokie zarysowanie przyrządem Erichsen<br>(ISO 1520) (mm) | Przywieranie do metalu i MDF<br>(ISO 2409) | Twardość Wolfa-Wilbarga<br>(ASTM 3363) | Odporność na odpryskiwanie przy uderzeniu kamieniem<br>(ISO 20567) |
|---------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Powłoka<br>Przykład 1     | 35 Kg*cm                                                   | 7 mm                                                        | GT0/GT0                                    | 2H                                     | < 1,5                                                              |
| Powłoka<br>Przykład 2     | 28 Kg*cm                                                   | 7 mm                                                        | GT0/GT1                                    | 2H                                     | < 2                                                                |
| Powłoka<br>Przykład 3     | 42 Kg*cm                                                   | 9 mm                                                        | GT0/GT1                                    | 3H                                     | < 1,5                                                              |
| 5020/0005 „stan techniki” | 27 Kg*cm                                                   | 6 mm                                                        | GT0/ brak przywierania na MDF              | HB-H                                   | < 2,5                                                              |

Tabela 2

|                           | Odporność na MEK<br>(ASTM D4752) | Odporność na rozpyloną solankę<br>(ISO 9227) (mm) | Humidostat<br>(ISO 6227)          | Zachowanie polysku<br>(EN ISO 11341) |
|---------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| Powłoka<br>Przykład 1     | 170                              | <1 mm                                             | Brak pęcherzenia po 800 godzinach | 61% po 2000 godzin                   |
| Powłoka<br>Przykład 2     | 175                              | <1 mm                                             | Brak pęcherzenia po 800 godzinach | 53% po 2000 godzin                   |
| Powłoka<br>Przykład 3     | 182                              | <0,5 mm                                           | Brak pęcherzenia po 800 godzinach | 55% po 2000 godzin                   |
| 5020/0005 „stan techniki” | 35                               | <1 mm                                             | Pęcherzenia po 625 godzinach      | 53% po 1000 godzin                   |

Oczywiste jest, że wyrób powlekany proszkowymi kompozycjami powłokowymi według niniejszego wynalazku wykazuje polepszone ogólne właściwości i przede wszystkim znacznie wyższą zdolność przywierania i właściwości odporności w porównaniu z wyrobem powlekany kompozycją termoutwardzalnego proszku według stanu techniki.

Ponadto, powłoka według stanu techniki wymaga temperatury około 170°C dla umożliwienia zajęcia polimeryzacji warstwy powłokowej.

### Zastrzeżenia patentowe

#### 1. Kompozycja powłokowa w postaci termoutwardzalnego proszku, zawierająca:

- nienasycony polimer wybrany spośród poliestrów lub poliamidów lub ich mieszanin, przy czym polimer ma Tg w zakresie od 50 do 70°C, lepkość w zakresie od 2000 do 9000 centypuazów w temperaturze 200°C, korzystnie od 2500 do 4500, temperaturę topnienia w zakresie od 60 do 80°C, z polarnymi grupami funkcyjnymi z liczbą kwasową w zakresie od 5 do 60 mg KOH/g, korzystnie od 20 do 50 mg KOH/g, i z liczbą hydroksylową w zakresie od 0 do 20 mg KOH/g, korzystnie od 0 do 10 mg KOH/g;
- katalizator/inicjator, którym jest organiczny nadtlenuk wybrany spośród nadtlenuwęglanów dialkilu, nadtlenuoestrów tert-alkilowych, nadtlenuketali di-tert-alkilowych, nadtlenuoeterów di-

- tert-alkilowych, mających temperaturę zmniejszenia stężenia do połowy po 10 godzinach w zakresie od 49°C do 140°C;
- pochłaniacz wolnych rodników, który jest wybrany spośród hydrochinonu, 1,4-dihydroksybenzenu i/lub ich pochodnych, lub związków należących do rodziny HALS mających temperaturę topnienia w zakresie od 50 do 90°C.
2. Kompozycja powłokowa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że nienasyconym polimerem jest nienasycony poliamid otrzymany przez polikondensację nienasyconych kwasów dikarboksylowych i monopodstawionych diamin alifatycznych lub monopodstawionych diamin cykloalifatycznych.
  3. Kompozycja powłokowa według jednego z zastrz. 1–2, **znamienna tym**, że organiczny nadtlenuk jest wybrany spośród nadtlenuku benzoilu, nadtlenuoctanu tert-butyłu, nadtlenubenzoesanu tert-butyłu, nadtlenuku dikumylu.
  4. Kompozycja powłokowa według jednego z zastrz. 1–3, **znamienna tym**, że pochłaniaczem wolnych rodników jest tert-butylohydrochinon (TBHC).
  5. Kompozycja powłokowa według jednego z zastrz. 1–4, **znamienna tym**, że zawiera:
    - nienasycony polimer w ilości w zakresie od 50 do 98% wagowych względem łącznej masy kompozycji;
    - katalizator w ilości w zakresie od 0,01 do 1% wagowych względem łącznej masy kompozycji;
    - pochłaniacz wolnych rodników w ilości w zakresie od 0,01 do 1% wagowych względem łącznej masy kompozycji;
    - pigment i/lub wypełniacz w ilości w zakresie od 0 do 48% wagowych względem łącznej masy kompozycji.
  6. Kompozycja powłokowa według jednego z zastrz. 1–5, **znamienna tym**, że dodatkowe składniki występują w zmiennej ilości, która może być najwyżej równa 2% wagowych względem łącznej masy kompozycji, przy czym dodatkowymi składnikami są:
    - benzoina lub  $\text{PhCH(OH)C(O)Ph}$  w ilości w zakresie od 0,30 do 0,70% wagowych względem łącznej masy kompozycji;
    - воск polietylenowy w ilości w zakresie od 0,10 do 0,30% wagowych względem łącznej masy kompozycji;
    - poliakrylan w ilości w zakresie od 0,10 do 1% wagowych względem łącznej masy kompozycji.
  7. Kompozycja powłokowa według jednego z zastrz. 1–6, **znamienna tym**, że składa się z:
    - nienasyconego poliamidu mającego liczbę  $\text{OH} < 5 \text{ mg KOH/g}$ , liczbę kwasową 20–50 mg KOH/g, lepkość w zakresie od 2500 do 4500 cP w temperaturze 200°C,  $T_g$  w zakresie od 52°C do 60°C i temperaturę topnienia w zakresie od 60°C do 70°C w ilości w zakresie od 50 do 98% wagowych względem łącznej masy kompozycji;
    - nadtlenuku dikumylu w ilości w zakresie od 0,8 do 1,0% wagowych względem łącznej masy kompozycji;
    - tert-butylo-hydrochinonu w ilości w zakresie od 0,05 do 0,10% wagowych względem łącznej masy kompozycji;
    - pigmentu i/lub wypełniacza w ilości w zakresie od 0 do 48% wagowych względem łącznej masy kompozycji;
    - benzoiny lub  $\text{PhCH(OH)C(O)Ph}$  w ilości w zakresie od 0,40 do 0,70% wagowych względem łącznej masy kompozycji;
    - wosku polietylenowego w ilości w zakresie od 0,20 do 0,30% wagowych względem łącznej masy kompozycji;
    - poliakrylanu w ilości w zakresie od 0,40 do 1,00% wagowych względem łącznej masy kompozycji.
  8. Sposób wytwarzania kompozycji powłokowej w postaci termoutwardzalnego proszku według któregośkolwiek z zastrz. od 1 do 7, który obejmuje następujące etapy:
    - a) mieszania na sucho całości lub części składników kompozycji powłokowej;
    - b) wytłaczania w kontrolowanej temperaturze z możliwym dozowaniem na głowicy wytłaczarki składników kompozycji nie zmieszanych w etapie a), w temperaturze niższej lub równej 100°C dla czasów przebywania krótszych niż 1 minuta;

- c) szybkiego chłodzenia, doprowadzania materiału przychodzącego z etapu c) na wylocie pierwszego kalandra do temperatury niższej niż 70°C;
  - d) rozdrabniania w kontrolowanej temperaturze, niższej niż 30°C.
9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że etap a) prowadzi się w mieszalniku przez 30 minut przy 50–150 obrotach na minutę lub w mieszalniku turbinowym przez 5 minut przy 1000 obrotów na minutę.
10. Sposób powlekania podłoża, który obejmuje osadzanie i przywieranie kompozycji powłokowej w postaci termoutwardzalnego proszku według któregokolwiek z zastrzeżeń od 1 do 7, na podłożu do powlekania i polimeryzację kompozycji powłokowej osadzonej w temperaturze w zakresie od 100 do 120°C, korzystnie od 100 do 110°C, przez czas w zakresie od 5 do 10 minut, korzystnie od 7 do 10 minut.