

NAGY SZILÁRDANYAG-TARTALMÚ BEVONÓ KOMPOZÍCIÓK

K I V O N A T

A találmány szerinti bevonó kompozíció 60-90 tömeg% mennyiségben kötőanyag komponenseket és 40-10 tömeg% mennyiségben folyékony szerves vivőanyagokat tartalmaz, és a kötőanyag a következő komponenseket tartalmazza:

(a) a kötőanyag össztömegére vonatkoztatva 5-50 tömeg% egy vagy több hidroxil-funkciós oligoétert, mely legalább egy karboxil-csoport-mentes és három vagy négy hidroxilcsoportot tartalmazó poliolból és egy elágazó láncú 5-13 szénatomos karbonsav monoglicidil-észteréből származik és ennek az oligoéternek szám szerinti átlagos móltömege (M_n) 150-1000 g/mol, móltömeg-eloszlása (MWD) kisebb, mint 1,10 és hidroxilszáma 180 és 700 közötti,

(b) a kötőanyag össztömegére vonatkoztatva 40-60 tömeg% egy vagy több hidroxil-funkciós akril vagy metakril kopolimert, amelynek szám szerinti átlagos móltömege (M_n) 500 és 2500 közötti, hidroxil-funkciós komonomer tartalma 10-50 tömeg% a kopolimerre számítva, és amely egy elágazó láncú 5-13 szénatomos karbonsav monoglicidil-észteréből és akrilsavból vagy metakrilsavból vagy ezek kombinációjából származik,

és kívánt esetben a komonomerek össztömegére vonatkoztatva legfeljebb számított 10 tömeg% cikloalifás (met)akril komonomerekkel és/vagy alkil-szubsztituált aromás vinil monome-

rekkel van elegyítve,

ahol az alkil-szubsztituált cikloalifás csoport az említett komonomerekben legalább 9 szénatomos, és az alkil-szubsztituált aromás csoport a fenti komonomerben legalább 10 szénatomos,

(c) a kötőanyag össztömegére vonatkoztatva 5-40 tömeg % poliizocianát térhálósítószer,

(d) hatékony mennyiségű térhálósító katalizátort.

Yellam's Chemicals

B. F. de Lda

NAGY SZILÁRDANYAG-TARTALMÚ BEVONÓ KOMPOZÍCIÓK

Találmányunk olyan nagy szilárdanyag-tartalmú kétkomponensű bevonó kompozíciókra vonatkozik, amelyeket átlátszó vagy színezett zománcként autók és kamionok bevonására, és általában fémbevonatokban, így például karbantartó bevonatokban, általános fémbevonásban vagy ipari bevonatokban lehet felhasználni. Még pontosabban találmányunk olyan nagy szilárdanyag-tartalmú kétkomponensű bevonó kompozíciókra vonatkozik, amelyek legalább egy hidroxil-funkciós (met)akrilát kopolimert tartalmaznak, amely alkil-szubsztituált cikloalifás (met)akril komonomerekből és/vagy alkil-szubsztituált aromás vinil komonomerekből származik.

Ilyen kompozíciókat ismertetnek például az US 4,314,918, a WO 96/20968 és a WO 96/23034 számú szabadalmi leírásokban.

Az US 4,314,918 számú szabadalmi leírásban olyan bevonó kompozíciókat ismertetnek, amelyek szilárdanyagra vonatkoztatva a következő összetevőket tartalmazzák:

- (a) 35-55 tömeg% térhálósítószer, amelyet az összes lehetséges térhálósító ágens széles választékából választanak ki,
- (b) 15-50 tömeg% térhálósítható poliol gyantát, és



(c) 15-50 tömeg% reaktív hígítószer, amelyet (i) 0,25-4 mol glicidil-észter és (ii) egy mól olyan funkcionális vegyület reagáltatásával állítanak elő, amelynek móltömege 1000-nél kisebb, hidroxil-ekvivalens tömege 30-1000 és karboxil-ekvivalens tömege 50-1000, és ezzel a kapott vegyület teljes hidroxil- és karboxil-funkcionalitása legalább 2,0.

Ennek a reaktív hígítószernek savszáma kisebb, mint 50, nem-illóanyag-tartalma nagyobb, mint 85% és Gardner-Holdt viszkozitása kisebb, mint Z-10.

Az ismertetett eljárásokkal azonban nem állíthatók elő olyan nagy szilárdanyag-tartalmú reaktív hígítók, amelyek 95% vagy ennél nagyobb szilárdanyag-tartalmúak, és amelyeket jelenleg a modern festékipar, a gazdaságosság, valamint a környezet és egészségvédelmi hatóságok megkövetelnek, és azok a bevonó kompozíciók, amelyeket a VII. és VIII. példákban ismertetnek, gyakorlatilag viszonylag kis szilárdanyag-tartalmúak és a szárítási/polimerizációs lépés ezeknél a bevonatoknál nem végezhető el környezeti hőmérsékleten, ezért a bevonás után egy hőkezelési lépésre is szükség van.

A VIII. példában ismertetett bevonó kompozíció kötőanyaga nem tartalmaz akrilát kopolimereket. Az ilyen kötőanyagok nagyon sűrű keresztkötésekkel rendelkező bevonó filmet képeznek a térhálósítás után, amelyeknek nagyon rosszak a film tulajdonságaik, azaz nagyon kemények, és túlságosan üvegesek a kapott filmek. Az I. példa szerinti termékkel és megfelelő poliizocianátokkal előállított bevonat úgy tűnik, hogy rosszabb minőségű bevonó filmet eredményez, és elfogadhatatlan a szárítási-térhálósítási lépés is.



A WO 96/20968 számú szabadalmi leírásban olyan bevonó kompozíciókat ismertetnek, amelyek különálló kötőanyag komponenseként a következőket tartalmazzák:

(a) a teljes kötőanyag tömegére vonatkoztatva 5-50 tömeg% egy vagy több hidroxil-funkciós oligoésztert, ennek az oligoészternek legalább három elágazó lánc van, és minden elágazó láncon legalább egy hidroxilcsoportja, polidiszperzitása 2,5-nél kisebb, hidroxilszáma 80 és 280 közötti és szám szerinti átlagos móltömege (M_n) 150 és 3000 között van,

(b) a teljes kötőanyag tömegére vonatkoztatva 10-90 tömeg% egy hidroxil-funkciós akril vagy metakril kopolimert, amelynek szám szerinti átlagos móltömege (M_n) 500 és 15000 közötti, és a hidroxil-funkciós komonomer tartalma a kopolimer tömegére számítva 10-50 tömeg%, és a komonomerek legalább 10%-a alkil-szubsztituált cikloalifás metakril komonomer és/vagy alkil-szubsztituált aromás vinil komonomer és ezek kombinációja, ahol a fenti komonomerekben az alkil-szubsztituált cikloalifás csoport legalább kilenc szénatomos, és az alkil-szubsztituált aromás csoport a komonomerekben legalább tíz szénatomos.

Hidroxil-funkciós oligomerként előnyösen olyan oligoésztereket használtak, amelyeket egy elágazó láncú polikarbonsav és egy monoepoxi-észter reakciójával állítottak elő. Megfelelő bevonó kompozíciók előállítására ténylegesen alkalmazott hidroxil-funkciós oligomereket, úgy állítottak elő, hogy egy több-funkciós poliolt gyűrűnyitós polikondenzációs reakcióban egy savanhidriddel, majd egy epoxiddal reagáltatnak.

További polimer kötőanyagokat ismertetnek a WO 96/23034



számú szabadalmi leírásban, melyekkel nagy szilárdanyag-tartalmú bevonatok állíthatók elő, ezek egy olyan keveréket tartalmaznak, melyben legalább egy nem mezogén és alapvetően lineáris oligoészter-diol és legalább egy kikeményítő komponens van, ez a kikeményítő egy mezogén poliol, fenolos észter-alkohol vagy kristályos poliol lehet és ez a keverék a nem mezogén oligoészterrel és a kikeményítő komponenssel reagálni képes térhálósítószerrel reagáltatható úgy.

A mezogén poliol szám szerinti átlagos móltömege 186 és 4000 között van, polidiszperzitási indexe 2,6-nál nem nagyobb, és 5-50 tömeg% mezogént tartalmaz, a kristályos poliol lehet oligomer vagy nem-oligomer és 5-200 szénatomot tartalmaz, az oligomer kristályos poliol szám szerinti átlagos móltömege 400 és 4000 között van, a nem-oligomer poliol móltömege pedig 120-500, és oldhatósága a formázott bevonó kompozícióban 0°C - 40°C hőmérsékletintervallumban nem nagyobb, mint 10 g/l.

A fenolos észter-alkohol legalább két észtercsoportot, legalább egy alifás hidroxilcsoportot és legalább egy fenolos hidroxilcsoportot tartalmaz.

A mezogén poliol általános képlete előnyösen a következő:



ahol R egy mono-oxirán adduktja, amely 25 szénatomnál kevesebbet tartalmaz.

A WO 97/13741 számú szabadalmi leírásban kis viszkozitású, nagy szilárdanyag-tartalmú poliészter-dioloikat és ezeket tartalmazó bevonó kompozíciókat ismertetnek.

Ezek a poliészter-dioloik alacsony, 3500 cps-nél kisebb



viszkozitásúak, magas, 96 tömeg%-nál magasabb a nem illékony anyag tartalmuk, és móltömeg-eloszlásuk keskeny sávban mozog, kisebb, mint 1,4. Ezeket egy vagy több alifás dikarbonsav vagy ezek észterszármazéka és legalább 1,5 mol feleslegben adagolt egy vagy több alifás diol észterezésével állítják elő, úgy, hogy az észterezést addig folytatják, amíg a savszám 20-nál kisebb lesz, és ezután a feleslegben adagolt diolt a poliészter-diol termékből kidesztillálják. Amikor észterező katalizátort használnak, akkor a poliészter-diol termékből a nem reagált diol kidesztillálása előtt a katalizátort teljesen eltávolítják.

Úgy találták, hogy az így előállított poliészter-diolok különösen jól használhatóak bevonatokban, festékekben és ragasztókban, a nyert bevonatok alacsony szerves illóanyag-tartalmúak, de normál alkalmazási körülmények között viszkozitásuk nem megfelelő.

Miután az egészségügyi hatóságok és/vagy a környezetvédelmi hatóság egyre nagyobb nyomást gyakorolnak a gyanta kompozíció kikeményítési lépésében alapvetően a szerves oldószerekből eredő illó szerves vegyület (VOC) kibocsátás csökkentésére, a festék- és bevonó iparban ezeket csökkenteni kell, és ezért további kiterjedt kutatásokat végeznek a csökkentett VOC kibocsátású bevonó kompozíciók kifejlesztésére, amelyek ezen túlmenően kellően alacsony viszkozitásúak azért, hogy a modern bevonó kompozíciók alkalmazási körülményei között használhatóak és száradás után elfogadható végső tulajdonságaik legyenek.

A festékgyártók és a felhasználók részéről érzékelhető erős



gazdasági nyomás hatására ma nagy szükség van alacsony száradási hőmérsékletű és rövidebb felhordási idejű, valamint ezzel egyidejűleg hosszabb tárolhatósági idejű készítményekre.

A szakterületen jártas szakember számára az előzőekben ismertetett technika állásából nyilvánvaló, hogy a bevonatok kialakításában a legfontosabb trend a lehető legkevesebb kis móltömegű oligoészter alkalmazása a kötőanyagban.

Azonban a festékekben a reaktív hígítószerke adagolásával elérhető szilárdanyag-tartalom növelés egyidejűleg ronthatja egyrészt a tárolhatóságot, másrészt a felhordott festék száradási és keményedési tulajdonságait is.

Ezért a találmányunk egyik célkitűzése az, hogy javított bevonó kompozíciókat dolgozzunk ki, amelyeknek előnyös a viszkozitása, a VOC kibocsátása, jó a tárolhatósága és száradási tulajdonságai, valamint jók a velük előállított bevonatok fizikai tulajdonságai, azaz kemények és flexibilisek.

Találmányunk másik célja az volt, hogy olyan új kötőanyag komponenseket találjunk, amelyekkel a fenti követelményeket kielégítő bevonó kompozíciók állíthatók elő.

A bevonó kompozíciók és az azokban alkalmazható kötőanyagok kutatására irányuló intenzív kutatómunka és kísérletezés megfelelő eredményekkel járt.

Tehát a találmány olyan bevonó kompozícióra vonatkozik, amely 60-90 tömeg% kötőanyagot és 40-10 tömeg% szerves folyékony vivőanyagot tartalmaz, ahol a kötőanyag a következő komponenseket tartalmazza:

(a) a kötőanyag össztömegére vonatkoztatva 5-50 tömeg% egy vagy több hidroxil-funkciós oligoétert, mely legalább egy

karboxil-csoport-mentes és három vagy négy hidroxilcsoportot tartalmazó poliolból és egy elágazó láncú 5-13 szénatomos karbonsav monoglicidil-észteréből származik és ennek az oligoéternek szám szerinti átlagos móltömege (M_n) 150-1000 g/mol, móltömeg-eloszlása (MWD) kisebb, mint 1,10 és hidroxilszáma 180 és 700 közötti,

(b) a kötőanyag össztömegére vonatkoztatva 40-60 tömeg% egy vagy több hidroxil-funkciós akril vagy metakril kopolimer, amelynek szám szerinti átlagos móltömege (M_n) 500 és 2500 közötti, hidroxil-funkciós komonomer tartalma 10-50 tömeg% a kopolimerre számítva, és amely egy elágazó láncú 5-13 szénatomos karbonsav monoglicidil-észteréből és akrilsavból vagy metakrilsavból vagy ezek kombinációjából származik,

és kívánt esetben a komonomerek össztömegére vonatkoztatva legfeljebb számított 10 tömeg% cikloalifás (met)akril komonomerekkel és/vagy alkil-szubsztituált aromás vinil monomerekkel van elegyítve,

ahol az alkil-szubsztituált cikloalifás csoport az említett komonomerekben legalább 9 szénatomos, és az alkil-szubsztituált aromás csoport a fenti komonomerben legalább 10 szénatomos,

(c) a kötőanyag össztömegére vonatkoztatva 5-40 tömeg % poliizocianát térhálósítószer,

(d) hatékony mennyiségű térhálósító katalizátort.

Az oligoészter kifejezés a leírásban olyan molekulákat jelent, amelyeket egy mol multifunkcionális poliolból és erre számított 1-10 mol elágazó láncú karbonsav monoglicidil-észteréből állítunk elő.

A találmány szerinti kompozíciókat attól függően, hogy pigmentet, festéket vagy egyéb szokásos bevonat-komponenst tartalmaznak, alapozóként, felületi alapozóként, színezett alapozóként és/vagy felületi zománcként lehet alkalmazni.

Meglepő módon azt tapasztaltuk, hogy a találmány szerinti kompozíciók nagy kezdeti viszkozitásnál is felvihetők szórópisztolyos berendezésekkel.

Ebből következően rövidebb felhordási időkkal, és ennek eredményeként olcsóbban lehet dolgozni velük.

A találmány szerinti kompozíciók előnyösen a bevonat tömegére vonatkoztatva 10-40 tömeg% hidroxil-funkciós oligoétert tartalmaznak.

Ezek a hidroxil-funkciós, adott esetben elágazó láncú oligoéterek legalább egy hidroxilcsoportot tartalmaznak a molekula mindegyik végén, és előnyösen minden egyes lehetséges elágazó láncukon, hidroxilszámuk 180 és 700 között van, és előnyösen 180 és 600 közötti, szám szerinti átlagos móltömegük 150-1000 g/mol, terjed előnyösen 250 és 850 g/mol között van, legelőnyösebben 250-500 g/mol, és móltömeg-eloszlásuk (MWD) kisebb, mint 1,10.

A fenti oligoéterek előnyösen egy elágazó láncú karbonsav monoglicidil-észterének alkalmazásával állíthatók elő, mint amilyen például a CARDURA E10 márkanevű vagy a CARDURA E5 márkanevű termék, amelyeket a 10 szénatomos VERSATIC acid C₁₀ márkanevű verzatilsavból vagy az 5 szénatomos pivalinsavból állítanak elő.

A hidroxil-funkciós oligoétereket gyűrűnyitási polikondenzációs reakcióban lehet előállítani, amelyben r mol s funk-

ciós csoportot tartalmazó poliolt (amelyben s értéke 3 vagy 4) vagy a poliolok keverékét, melynek átlagos funkcionalitása legalább 3, legfeljebb $r \times s$ mol monoglicidil-észterrel reagáltatjuk.

A hidroxil-funkciós oligoétert előnyösen az EP 0244897A számú, az EP 0449358A számú és az EP 375078B számú szabadalmi leírásokban ismertetett eljárásokkal állíthatjuk elő.

Az említett szintézisben használható poliolok a glicerín, a trimetilol-propán, a pentaeritrit és a hasonlóak.

A találmány szerint alkalmazható oligoéter egy lehetséges szerkezetének bemutatására szolgál az (I) általános képlet, ha a kiindulási poliol a trimetilol-propán. Ebben a példában R^1 és R^2 egy tercier sav glicidil-észteréből származó alifás oldalláncokat jelent és R^3 az A vagy a B szerkezet bármelyike lehet. A találmány értelmében használható vegyületekben az A molekularészből 1 - 3 lehet jelen és R^3 az A vagy B szerkezet bármelyikét jelentheti. Az előnyös háromfunkciós vegyület esetén az A molekularészből egy van jelen, és R^3 a B szerkezetnek felel meg.

A találmány szerinti kompozíció előnyösen a kötőanyag tömegére vonatkoztatott 45-55 tömeg% mennyiségben egy vagy több (met)akrilát kopolimert tartalmaz. Ez a kopolimer

(a) a kopolimer tömegére vonatkoztatva 10-50 tömeg%, előnyösen 20-50 tömeg% hidroxil-funkciós monomert,

(b) 0-10 tömeg % komonomert, amelyet alkil-szubsztituált cikloalifás (met)akril komonomerek, alkil-szubsztituált aromás vinil komonomerek és ezek kombinációi közül választunk, amelyekben az alkil-szubsztituált cikloalifás csoport szénatomszáma

legalább 9, előnyösen 9 és 12 közötti, és az alkil-szubsztituált aromás vinilcsoport szénatomszáma legalább 10, előnyösen 10 és 12 közötti, és

(c) 0-80 tömeg%, előnyösen 25-50 tömeg% egyéb kopolimerizálható komonomert tartalmaz.

Ezek a hidroxil-funkciós monomerek (a) részben vagy egészben egy 5-13 szénatomos elágazó láncú karbonsav monoglicidil-észterének akrilsavval vagy metakrilsavval alkotott reakciótermékéből állnak, és ez a reakciótermék adott esetben etilénesen egyszeresen vagy kétszeresen telítetlen karbonsavak hidroxialkil-észtereivel elegyíthető.

A kopolimerben használható fenti hidroxil-funkcionalitást tartalmazó monomerek közé tartoznak a hidroxialkil-akrilátok és a hidroxialkil-metakrilátok, amelyekben az alkil-lánc 1-12 szénatomos. A fenti megfelelő monomerek közé tartoznak a hidroxietyl-akrilát, hidroxipropil-akrilát, hidroxiiizopropil-akrilát, hidroxibutil-akrilát, hidroxietyl-metakrilát, hidroxipropil-metakrilát, hidroxiiizopropil-metakrilát, hidroxibutil-metakrilát és keverékeik. További példák az akrilsav, metakrilsav, itakonsav, maleinsav, vagy fumársav monoepoxivegyületekkel, mint például etilénoxiddal, alkil-epoxi-éterekkel, vagy alkil-epoxi-észterekkel alkotott reakciótermékei. A hidroxil-funkcionalitás monomer prekursorokból is kialakítható, például egy polimer glicidil-metakrilát egységének epoxicsoportjából. Egy ilyen epoxicsoport egy polimerizációt követő reakcióban vízzel vagy egy kismennyiségű savval hidroxilcsoporttá alakítható.

Előnyösen az (a) hidroxil-funkciós monomer fő forrása egy

5-13 szénatomos elágazó láncú karbonsav monoglicidil-észtere és az akrilsav vagy metakrilsav reakcióterméke, amelyet például az US 4,350,809 számú szabadalmi leírásban ismertetett eljárással lehet előállítani.

Az előzőekben említett alkil-szubsztituált cikloalifás akrilát vagy metakrilát egyebek között a következő lehet: trimetilciklohexil-metakrilát, terc-butilciklohexil-metakrilát, izobornil-metakrilát vagy ezek kombinációi. Előnyösen használható aromás vinil monomerek az alkil-szubsztituált sztirolok, mint például a terc-butil-sztírol. Ez utóbbi monomer kereskedelmi forgalomban beszerezhető az USA-ban a Deltech, az Interorgana vagy az Amoco cégektől. A fent említett komonomerek keverékei is használhatóak, így például a terc-butil-sztírol és különféle monomerek, például izobornil-, terci-butilciklohexil-, vagy trimetilciklohexil-akrilát vagy -metakrilát keverékei.

Előnyösen a kopolimer keverék fennmaradó részét egyéb (met)akrilát és/vagy vinil monomerek, mint például sztírol, metilsztírol, és/vagy viniltoluol monomerek képezik. A leírásban (met)akrilát megnevezés alatt metakrilát, akrilát vagy ezek kombinációja értendő. A fenti kopolimer fennmaradó részét kitevő monomereknek a fő tömege, azaz több, mint 50 tömeg%-a előnyösen metakrilát vagy akrilát monomer lehet. Például 1-12 szénatomos alkil-láncot tartalmazó alkil-metakrilátok használhatók, mint a metil-metakrilát, etil-metakrilát, propil-metakrilát, izopropil-metakrilát, izobutil- vagy terc-butil-metakrilát, pentil-metakrilát, hexil-metakrilát, 2-etilhexil-metakrilát, nonil-metakrilát, lauril-metakrilát vagy ezek kombinációi. Használhatók az aril-metakrilátok is, mint például a benzil-metakrilát.

Szintén felhasználhatók a maleinsav, az itakonsav vagy a fumarinsav félészterei és észterei vagy ezek kombinációi is.

A hidroxil-funkciós kopolimer szerkezete olyan, hogy a hidroxil érték előnyösen 60 és 180 közötti, a szám szerinti átlagos móltömeg (M_n) 4000 alatt, és a számított elméleti T_g 30 °C alatt van (a FOX egyenletből számítva). A kopolimert oldatban szabadgyök-iniciált polimerizációval állíthatjuk elő például az US 4,322,508 számú szabadalmi leírásban ismertetett módon.

Az oligoéter tömegaránya a (met)akrilát kopolimerhez viszonyítva célszerűen 10/90 és 95/10 közötti lehet, előnyösen 50/50 és 10/90, legelőnyösebben 40/60 és 20/80 között van.

A (met)akrilát kopolimer hidroxilértékének 60 és 180, előnyösen 100 és 150 között kell lennie, a FOX egyenletből számított T_g legalább 40 °C és a szám szerinti átlagos móltömeg (M_n) 500 és 2500 közötti.

A bevonó kompozíció egy vagy több poliizocianát térhálósítószer tartalmaz.

A kereskedelembe számos ilyen térhálósítószer beszerezhető, amint ez a szakterületen jártas szakember előtt ismeretes. Az US 4,322,508 számú szabadalmi leírásban sokféle izocianát térhálósítószer ismertetnek. Azonban előnyös a biuret vagy a hexametilén-diizocianát ciklotrimerje vagy az izoforon-diizocianát.

Trifunkciós izocianátok is használhatóak, mint amilyen például a trifenilmetán-triizocianát, az 1,3,5-benzol-triizocianát, a 2,4,6-toluol-triizocianát, a trimetilol és tetrametil-xilol-diizocianát adduktja, amely Cythane 3160 márkanéven kapható, és a DESMODUR N 3390 márkanévű termék, amely a hexametilén-

-diizocianát trimerje. Kívánt esetben használhatók izocianáto-
etil-metakrilátból származó poliizocianát-akril kopolimerek is
(amelyek a kereskedelembe TMI néven beszerezhetők), amint
azt az US 4,965,317 számú szabadalmi leírásban (5.oszlop) is-
mertetik.

Legelőnyösebben használható poliizocianát térhálósítószer
a hexametilén-diizocianát ciklotrimerje.

Az előzőekben említett komponensek mellett egyéb film-
képző polimerek is felhasználhatóak a kötőanyag tömegére szá-
mított 0-10 tömeg% mennyiségben. Ezek az egyéb filmképző
polimerek olyan polimerek, amelyek a kötőanyag egyéb kompo-
nenseivel kompatibilisek, amelyek lineáris vagy elágazó láncú-
ak, és akril-származékok, akrilo-uretánok, poliészterek, poliész-
ter-uretánok, poliéterek és poliéter-uretánok lehetnek.

Ezekén túlmenően a találmány szerinti bevonó kompozíció
kívánt esetben tartalmazhat még egy sor további komponenst is,
mint például pigmenteket, gyöngyházszerű pelyheket, töltőanya-
gokat, lágyítókat, antioxidánsokat, felületaktív anyagokat és fo-
lyékonyságszabályozó anyagokat.

A találmány szerinti bevonó kompozícióval készült zománc
időjárásállóságának javítása érdekében egy ultraibolya fénysta-
bilizátort vagy ultraibolya fénystabilizátorok kombinációját is
adagolhatjuk a keverékhez 0,1-3 tömeg% mennyiségben, a kötő-
anyagra számítva. Ezek a stabilizátorok az ultraibolyafény-el-
nyelők, -szűrők, -kioltók, valamint a speciális térbelileg gátolt
amin fénystabilizátorok. Továbbá antioxidánsokat is adagolha-
tunk a kötőanyaghoz annak tömegére számított 0,1-3 tömeg%
mennyiségben.

Az alkalmazható tipikus ultraibolyafény-stabilizátorok a benzofenonok, a triazolok, a triazinok, a benzoátok, a gátolt aminok és ezek keverékei. Az US.4,591,533 sz. szabadalmi leírásban az ultraibolyafény-stabilizátorok speciális példáit ismertetik.

A kötőanyag kompozíció tartalmazhat még szokásos formálási segédanyagokat is, így például folyásszabályzó szereket, amilyen például a RESIFLOW S [poli(butil-akrilát)] márkanevű termék, a BYK 320 és 325 (nagy móltömegű poliakrilátok) márkanevű termékek; ezenkívül reológiai tulajdonságokat szabályozó szereket, ilyenek a gőzfázisból leválasztott szilícium-dioxid (pl. Aerosil), a mikrogélek és a nemvizes diszperziós polimerek; valamint vízmegkötő anyagokat, mint a tetraszilikát, a trimetil-ortoformiát és a trietil-ortoformiát.

Amennyiben a találmány szerinti kompozíciót átlátszó fedőzománcként alkalmazzuk egy színezett alapzománc felett azért, hogy egy színeszománc/fedőzománc fedőréteget hozzunk létre, akkor a fedőzománcba egy kevés pigment adagolásával speciális színeffektusokat vagy esztétikai effektusokat, például színárnyalatokat hozhatunk létre.

A találmány szerinti kompozíciót különbözőképpen lehet pigmentálni, és így színes bevonatként, egyrétegű bevonatként, alapozóként vagy alapozó felületkikészítőként lehet használni. A kompozíció kitűnően tapad a legkülönbözőbb fémfelületekhez és nemfémekhez, mint például festett felületekhez, hidegen hengerelt acélhoz, foszfátált acélhoz, valamint a szokásos alapozókkal galvanizálással bevont acélokhoz is. A találmány szerinti kompozíció alkalmas műanyagok, mint például üvegszálerősí-

tésű poliészter, fröccsöntött uretánok és részlegesen kristályos poliamidok bevonására is.

Amennyiben a találmány szerinti bevonó kompozíciót alapozóként használjuk, akkor a következő tipikus pigmenteket lehet a kompozícióhoz hozzáadagolni: fém-oxidokat, például titán-dioxidot, cink-oxidot, különböző színű vas-oxidokat, kormot; töltő pigmenteket, például talkumot, kaolint, baritot, karbonátokat, szilikátokat és egy sor szerves pigmentet, például kinakridonokat, réz-ftalocianinokat, periléneket, azoszínezékeket, indantronkékeket, karbazolokat, például karbazol viot, izoindolinokat, izoindolonokat, tioindigóvöröset, benzimidazolokat és fémes, pelyhes pigmenteket, például az aluminiumpelyhet.

A pigmenteket a bevonó kompozícióba úgy lehet bekeverni, hogy a bevonó kompozíciót alkotó fent említett valamelyik polimerrel vagy egy másik kompatibilis polimerrel vagy diszpergálószerrel először alapörleményt vagy pigment-diszperziót állítunk elő szokásos módszerekkel, például nagysebességű keveréssel, homokos őrléssel, golyósmalomban, attritorban vagy kéthengeres malomban. Az alapörleményt ezután összekeverjük a bevonó kompozíció többi komponensével, és így állítjuk elő a találmány szerinti bevonó kompozíciót.

A találmány szerinti bevonó kompozíciókat a szokásos bevonási technikákkal lehet a felületekre felvinni, úgymint szórással, elektrosztatikus szórással, bemerítéssel, ecsettel, folyatásos bevonással és hasonlókkal. A legelőnyösebb módszer a szórással való bevonás.

A találmány további tárgyát képezik a hordozóra vagy felületre felvitt bevonó kompozíció kikeményítésével kapott rétegek

is.

A következő példák a találmány lényegének megvilágítására szolgálnak, annak korlátozása nélkül.

1. példa

Egy hőmérővel, visszafolyató hűtővel, horgonykeverővel és nitrogénbevezetéssel ellátott 2 literes reaktort nitrogénnel átöblítünk. Ezután 250 g Cardura E10-et és 27,7 g xilolt adagolunk a reaktorba. A reaktor tartalmát 165°C-ra melegítjük. Ezután hat óra alatt, a reaktor hőmérsékletét 165°C-on tartva, keverés közben és nitrogénáram alatt, részletekben hozzáadjuk az alábbiakban megadott monomer töltetet.

Monomer töltet:

72,0 g akrilsav

180,0 g hidroxietil-metakrilát

300,0 g sztírol

198,0 g metil-metakrilát

40 g di(terc-butil)-peroxid

83,3 g xilol

Amikor a beadagolás befejeződött, további 10 g di(terc-butil)-peroxidot adagolunk be kis részletekben, és a reakciót további 1 órán át hagyjuk lejátszódni a fent megadott körülmények között. Az utóreakció befejeződése után a reaktor tartalmát 100 °C-ra hagyjuk lehűlni, és ezután butil-acetát adagolásával a szilárdanyag-tartalmat (az ASTM D2369 szabvány szerint mérve) 50,0 tömeg%-ra állítjuk.

A termék móltömegét (M_w) géláteresztéses kromatográfiával állapítjuk meg, polisztirol standardot alkalmazva. A móltömeg 3800 g/mol, és a móltömeg-eloszlás (M_w/M_n) 2,41.

Az akrilgyanta savszáma ISO 3682 szabvány szerint meghatározva 5,78 mg KOH/g gyanta.

2. példa

Egy hőmérővel, visszafolyató hűtővel, horgonykeverővel és nitrogénöblítéssel felszerelt két literes reaktort nitrogénnel átöblítünk. Ezután 150 g Cardura E10-et és 16,6 g xilolt töltünk bele. A reaktor tartalmát 165 °C-ra melegítjük. Ezután hat óra alatt, a reaktort 165°C-on tartva, folyamatos keverés közben és nitrogén adagolás mellett, részletekben az alább megadott monomer töltetet adagoljuk be.

Monomer töltet:

43,2 g akrilsav
180 g hidroxietil-metakrilát
300 g sztírol
326,8 g metil-metakrilát
40 g di(terc-butyl)-peroxid
94,4 g xilol

Amint a beadagolást befejeztük további 10 g di(terc-butyl)-peroxidot adunk hozzá kis részletekben, és a reakciót a fenti körülmények között még egy órán át folytatjuk. Az utóreakció befejeződése után a reaktor tartalmát 100°C-ra hagyjuk lehűlni, és 668 g butil-acetátot adunk hozzá.

A szilárdanyag tartalom az ISO 3251 számú szabvány szerint mérve 56,3 tömeg%.

A molekulatömeget (Mw) géláteresztéses kromatográfiával polisztirol standard alkalmazásával mérjük. A molekulatömeg 3450 g/mol, és a móltömeg-eloszlás (Mw/Mn) 2,19.

Az akrilgyanta savszáma az ASTM 2849 szabvány szerint

mérve 6,64 mg KOH / g gyanta.

3. példa

Egy hőmérővel, visszafolyató hűtővel, horgonykeverővel és nitrogénöblítéssel ellátott 2 literes reaktort nitrogénnel átöblítünk. Ezután 250 g Cardura E10-et és 27,7 g xilolt mérünk be a reaktorba. A reaktor tartalmát 165°C-ra melegítjük, majd hat óra alatt, konstans 165°C-on, folytonos keverés és nitrogénöblítés közben, fokozatosan beadagoljuk az alábbi monomer töltetet.

Monomer töltet:

72,0 g akrilsav

180,0 g hidroxietil-metakrilát

300,0 g sztírol

198,0 g izobornil-metakrilát

40 g di(terc-butil)-peroxid

83,3 g xilol

Amint a betáplálás befejeződött még további 10 g di(terc-butil)-peroxidot adagolunk be kis részletekben a reaktorba, és a reakciót még egy órán keresztül a fenti körülmények között folytatjuk. Az utóreakció befejeződése után a reaktor tartalmát 100°C-ra lehűlni hagyjuk, majd butil-acetát beadagolásával a szilárdanyag-tartalmat (ASTM D2369 szerint mérve) 54,4 tömeg%-ra állítjuk.

A móltömeget (M_w) géláteresztéses kromatográfiával, polisztirol standard használatával mértük. A móltömeg (M_w) 3950 g/mol, a móltömeg-eloszlás (M_w/M_n) pedig 1,8.

Az akrilgyanta savszáma ISO 3682 szerint meghatározva 5,47 mg KOH/g gyanta.



4. példa

Egy hőmérővel, visszafolyató hűtővel, horgonykeverővel és nitrogénöblítéssel felszerelt 2 literes reaktort nitrogénnel átöblítünk. Ezután 250 g Cardura E10-et és 27,7 g xilolt mérünk be a reaktorba. A reaktor tartalmát 165°C-ra melegítjük, majd 6 óra alatt, folytonos keverés és nitrogénöblítés mellett, a hőmérsékletet 165°C-on tartva az alábbi monomer töltetet adagoljuk fokozatosan a reaktorba.

Monomer töltet:

72,0 g akrilsav

180,0 g hidroxietil-metakrilát

300,0 g sztírol

100,0 g metil-metakrilát

98,0 g izobornil-metakrilát

40,0 g di(terc-butil)-peroxid

83,3 g xilol

Amint a betáplálás befejeződött még 10 g di(terc-butil)-peroxidot adagolunk be kis részletekben és a reakciót még 1 órán keresztül folytatjuk a fenti körülmények között. Amint az utóreakció befejeződött, a reaktor tartalmát 100 °C-ra hagyjuk lehűlni, ezután butil-acetát adagolásával a szilárdanyag-tartalmat (ASTM D2369 szerint mérve) 53,6 tömeg%-ra állítjuk.

A móltömeget (M_w) géláteresztéses kromatográfiával határozzuk meg polisztirol standard mellett. A móltömeg (M_w) 8458 g/mol, és a móltömeg-eloszlás (M_w/M_n) 2,6.

Az akrilgyanta savszáma ISO 3682 szerint mérve 6,12 g KOH/g gyanta.

5. példa

Egy fűtőköpenyes, termoelemes hőmérővel, visszafolyató hűtővel, rozsdamentes acél keverővel és nitrogénbevezetéssel ellátott 3 literes reaktort nitrogénnel átöblítünk. A reaktorba bemérünk 430,0 g TMP-t és 810,0 g Cardura E10-et majd fokozatosan felmelegítve homogenizáljuk. A rendszer homogénné válása után, általában 120 °C körüli hőmérsékleten, 1,24 g DABCO T9-et adagolunk bele. Ezután a reaktor hőmérsékletét lassan 175 °C-ra emeljük. A reakció követésére szabályos időközönként mintát veszünk a reaktorból és meghatározzuk az epoxicsoport-tartalom (EGC) csökkenés értékét. A reakciót hűtéssel akkor állítjuk le, amikor az EGC 0,04 eq/ kg alá csökken.

1. összehasonlító példa

(PCT WO97/13741 számú szabadalmi leírás 38. oldal, 38.-42. példa)

Egy fűtőköpenyes, rozsdamentes acél keverővel, termoelemes hőmérővel, visszafolyató hűtővel és nitrogénbevezetéssel ellátott 1 literes üveglombikba bemérünk 326,6 g CARDURA E10-et (CE10) és 173,4 g para-hidroxibenzoésavat. Az elegyet 110°C-ra melegítjük. Ezen a hőmérsékleten exoterm reakció indul be, és a hőmérséklet 135°C-ra emelkedik. Az oldatot szobahőmérsékletre hűtjük. A nyert anyagot analizáljuk. Móltömegét (Mw) gélatéresztéses kromatográfiával, polisztirol standard alkalmazásával mérjük. A móltömeg (Mw) 492 g/mol, és a móltömeg-eloszlás (Mw/Mn) 1,01. A savszám az ISO 3682 alapján mérve 138 mg KOH/g gyanta, az epoxicsoport-tartalom 9 meq/kg. A szilárdanyag-tartalom az ASTM D2369 alapján mérve 98,7%.

2. összehasonlító példa

(PCT WO 96/20968 15. oldal, 1. példa)

Egy fűtőköpennyel felszerelt, horgonykeverős és nitrogén-bevezetéssel ellátott üveg reaktorba bemérünk 160,2 g butil-acetátot, 136 g pentaeritritet és 504 g metil-hexahidroftálsav-anhidridet, majd az elegyet reflux hőmérsékletre melegítjük, amíg a komponensek teljesen feloldódnak. Ezután 750 g CE10-et adagolunk be, majd 8,61 g butil-acetátban oldott 1,39 g di-butilón-dilaurátot (DBTL). Az elegyet reflux hőmérsékleten tartjuk, amíg a savszám 3 mg KOH/g alá nem csökken, ekkor további 177,33 g butil-acetátot adunk hozzá. A nyert termék analízisének eredményei a következők:

A móltömeget (Mw) géláteresztéses kromatográfiával, polisztirol standard alkalmazásával mérjük. A móltömeg (Mw) 1020 g/mol, a móltömeg-eloszlás (Mw/Mn) 1,08. A szilárd-anyag-tartalom az ASTM D2369 szerint mérve 78,7 %.

3. összehasonlító példa

(az US.4,314,918 szerint)

Egy fűtőköpennyel, horgonykeverővel és nitrogénbevezetéssel ellátott 2 literes üveg reaktorba bemérünk 900 g CE10-et és 416 g neopentil-glikolt. Az elegyet 100 °C-ra melegítjük. Ezen a hőmérsékleten 100g CE10-ben feloldott 1,416 g (0,1%) DABCO T9-et adagolunk hozzá. A hőmérséklet 160-170 °C-ra emelkedik, a reakciót a szabályos időközönként vett minták epoxicsoport-számának (EGC) csökkenésével követjük. Amint az epoxicsoport-szám 0,04 eq/kg alá csökken, a reakciót hűtessel leállítjuk. A termék viszkozitása 3170 mPa.s, a móltömeg (Mw) géláteresztéses kromatográfiával polisztirol standard

mellett mérve 509 g/mol, a móltömeg-eloszlás pedig (M_w/M_n) 1,02. Az epoxicsoport-tartalom 37 meq/kg. A szilárdanyag-tartalom az ASTM D2369 szerint mérve 93,4% .

1. táblázat

Példák az átlátszó zománc összetételekre

	A kompo- zícia	B kompo- zícia	C kompo- zícia	D kompo- zícia	E kompo- zícia	F kompo- zícia	G kompo- zícia	H kompo- zícia	I kompo- zícia
1. példa	71,5 g	84,6 g	79,00 g	-	-	-	57,03 g	54,14 g	56,55 g
2. példa	-	-	-	78,2 g	-	-	-	-	-
3. példa	-	-	-	-	52,63 g	-	-	-	-
4. példa	-	-	-	-	-	52,72 g	-	-	-
5. példa	18,5 g	5,4 g	11,8 g	11,0 g	7,37 g	7,27 g	-	-	-
1. összeha- sonlító példa	-	-	-	-	-	-	7,96 g	-	-
2. összeha- sonlító példa	-	-	-	-	-	-	-	10,85 g	-
3. összeha- sonlító példa	-	-	-	-	-	-	-	-	8,45 g
Izocianát DESMODUR VPLS 2025/1	34,45 g	27,8 g	17,40 g	24,00 g	22,60 g	22,25 g	15,10 g	15,10 g	15,10 g
Butil-acetát	9,5 g	9,0 g	-	-	-	-	11,0 g	10,0 g	6,5 g

az 1. táblázat folytatása

	A kompo- zícia	B kompo- zícia	C kompo- zícia	D kompo- zícia	E kompo- zícia	F kompo- zícia	G kompo- zícia	H kompo- zícia	I kompo- zícia
DBTL (1 tö- meg% butil-ace- tátban)	0,120 g	0,117 g	-	-	0,778 g	0,823 g	0,547 g	0,547 g	0,547 g
Viszkozitás (mPa.s)	123	78	132	136	112	169	141	153	153
Szilárdanyag- tartalom (%)	66,0	60,0	67,2	67,7	68,0	62,9	58,9	55,7	62,8
Tárolhatóság (perc)	60	90	>480	>480	90	80	90	90	90

Filmképzés

A filmeket lágyacél lemezeken szórópisztollyal alakítjuk ki. A nedves filmréteget úgy képezzük, hogy a felületen először egy vékony réteget alakítunk ki festékköddel, majd a teljes filmréteget felvisszük egy rétegben.

Az előző példákban megadott összetételű átlátszó zománcal bevont lemezeket különböző módokon engedték megszáradni:

- a) szobahőmérsékleten: 23 °C-on
- b) 10 percen át szobahőmérsékleten, majd gyorsított kezeléssel, szellőztetett 80 °C-os kemencében egy órán át
- c) 10 percen át szobahőmérsékleten, majd egy órán át 80 °C-on.

A keménységet óránként mérjük a felviteltől számítva, ezután minden bevonati jellemzőt 7 nap után határozzuk meg.

A savállóság megállapítására a lemezeket 50 °C-os szellőztetett kemencébe helyezzük. A lemezekre három csepp 0,6 n H_2SO_4 -et cseppentünk 30 perces időközökben. 90 perc eltelte után a lemezeket ionmentes vízzel leöblítjük, és a sav által okozott károsodást egy tízfokozatú skálával értékeljük, 0-tól (teljes roncsolódás) 10-ig (károsodás nem látható). A három, azaz a 30, a 60 és a 90 perces hatás eredményét összeadjuk, és ez az érték szerepel a 2. táblázatban.

2. táblázat

Fizikai és mechanikai tulajdonságok

Kísérlet	Száritási körülmények	Szárazfilm vastagság (μm)	Koenig-féle keménység térhálósítás után (s)	Ragadósság mentesség elérésének ideje (perc)	Koenig keménység 7 nap múlva (s)	Erichsen-féle lassú penetráció (mm)	Direkt/for-dított ütészilárdság (lb.in)	Savállóság
A	a	59	n.a.	144	183	>9,0	80/80	25
	b	57	5	n.a.	182	>9,0	80/80	25
	c	55	119	n.a.	190	>9,0	100/100	26
B	a	54	n.a.	144	176	>9,0	80/80	27
	b	54	7	n.a.	182	>9,0	60/80	27
	c	52	141	n.a.	194	>9,0	100/100	28
C	a	55	n.a.	348	150	>9,0	100/100	24
	b	50	n.a.	244	168	>9,0	100/100	25
	c	50	91	n.a.	169	>9,0	100/100	24
D	a	50	n.a.	348	145	>9,0	30/30	23
	b	50	n.a.	244	169	>9,0	30/30	22
	c	55	84	n.a.	179	>9,0	30/30	25
E	a	55	n.a.	144	179	>9,0	80/80	28
	b	55	11	n.a.	183	>9,0	100/100	28
	c	55	141	n.a.	194	>9,0	100/100	29

a 2. táblázat folytatása

Kísérlet	Száritási körülmények	Szárazfilm vastagság (μm)	Koenig-féle keménység térhálósítás után (s)	Ragadósság- mentesség elérésének ideje (perc)	Koenig ke- ménység 7 nap múlva (s)	Erichsen-féle lassú penetráció (mm)	Direkt/for- dított ütés- szilárdság (lb.in)	Savállóság
F	a	54	n.a.	144	182	>9,0	80/80	28
	b	55	7	n.a.	192	>9,0	100/100	28
	c	54	139	n.a.	196	>9,0	100/100	28
G	c	50	25	n.a.	134	>8,0	60/50	27
H	c	50	62	n.a.	132	>8,0	>110/50	28
I	c	50	18	n.a.	120	>8,0	>110/50	27

Szabadalmi igénypontok

1. Bevonó kompozíció, amely 60-90 tömeg% kötőanyag komponenseket és 40-10 tömeg% szerves folyékony vivőanyagot tartalmaz, ahol a kötőanyag a következő különálló komponenseket tartalmazza:

(a) a kötőanyag össztömegére vonatkoztatva 5-50 tömeg% egy vagy több hidroxil-funkciós oligoétert, mely legalább egy karboxil-csoport-mentes és három vagy négy hidroxilcsoportot tartalmazó poliolból és egy elágazó láncú 5-13 szénatomos karbonsav monoglicidil-észteréből származik és ennek az oligoéternek szám szerinti átlagos móltömege (M_n) 150-1000 g/mol, móltömeg-eloszlása (MWD) kisebb, mint 1,10 és hidroxilszáma 180 és 700 közötti,

(b) a kötőanyag össztömegére vonatkoztatva 40-60 tömeg% egy vagy több hidroxil-funkciós akril vagy metakril kopolimer, amelynek szám szerinti átlagos móltömege (M_n) 500 és 2500 közötti, hidroxil-funkciós komonomer tartalma 10-50 tömeg% a kopolimerre számítva, és amely egy elágazó láncú 5-13 szénatomos karbonsav monoglicidil-észteréből és akrilsavból vagy metakrilsavból vagy ezek kombinációjából származik,

és kívánt esetben a komonomerek össztömegére vonatkoztatva legfeljebb számított 10 tömeg% cikloalifás (met)akril komonomerekkel és/vagy alkil-szubsztituált aromás vinil monomerekkel van elegyítve,

ahol az alkil-szubsztituált cikloalifás csoport az említett komonomerekben legalább 9 szénatomos, és az alkil-szubsztituált aromás csoport a fenti komonomerben legalább 10 szén-

atomos,

(c) a kötőanyag össztömegére vonatkoztatva 5-40 tömeg % poliizocianát térhálósítószer,

(d) hatékony mennyiségű térhálósító katalizátort.

2. Az 1 igénypont szerinti bevonó kompozíció, amelyben a kötőanyag 10-40 tömeg% hidroxil-funkciós oligoétert (a) tartalmaz.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti bevonó kompozíció, amelyben a hidroxil-funkciós oligoéter hidroxilszáma 180 és 700 közötti szám szerinti átlagos móltömege 250-850 g/mol, és móltömeg-eloszlása (MWD) kisebb mint 1,10.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti bevonó kompozíció, amelyben az oligoéter egy 10 szénatomos elágazó láncú karbonsav monoglicidil-észteréből származik.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti bevonó kompozíció, amelyben az oligoéter glicerinnél, trimetilol-propánnál, pentaeritritből vagy hasonló vegyületekből származik.

6. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti bevonó kompozíció, amelyben a hidroxil-funkciós monomer (a) részben vagy egészben egy 5-13 szénatomos elágazó láncú karbonsav monoglicidil-észtere és akrilsav vagy metakrilsav reakciótermékéből áll.

7. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti bevonó kompozíció, amelyben a (met)akrilát kopolimer hidroxil száma 60-180, a FOX egyenletből számított T_g legalább 40 °C, és szám szerinti átlagos molekulatömege (M_n) 500 és 2500 között van.

8. Az 1. igénypont szerinti bevonó kompozíció, amelyben a

térhálósító poliizocianát a hexametilén-diizocianát ciklotrimer-
je.

9. Az 1-8. igénypontok bármelyike szerinti bevonó kom-
pozíció, amely hordozóra vagy felületre van alkalmazva és
kikeményített.

11.00

Feder Lórá

A meghatalmazott:

DANUBIA

Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.



dr. Kiss Ildikó
szabadalmi ügyvivő

