



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 74720

C (45) Patenti myöntetty
Patent beviljat 10 03 88

(51) Kv.lk.⁴/Int.Cl.⁴ C 09 D 3/68, 5/00,
C 08 L 67/06

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21)	Patentihakemus - Patentansökning	833656
(22)	Hakemispäivä - Ansökningsdag	07.10.83
(23)	Aikupäivä - Giltighetsdag	07.10.83
(41)	Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	09.04.84
(44)	Nähtäväsipanon ja kuuljulkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.11.87
(86)	Kv. hakemus - Int. ansökan	
(32)(33)(31)	Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	08.10.82
Alankomaat-Nederländerna(NL) 8203904		
Toteennäytetty-Styrkt		

(71) DSM Resins BV, Ceintuurbaan 5, Zwolle, Alankomaat-Nederländerna(NL)

(72) Andreas Nicolaas Jacobus Verwer, Beek (L.),
Johannes Theodorus Maria Evers, Maarn, Alankomaat-Nederländerna(NL)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Päälystejauhe käytettäväksi muottipäälystetekniikassa -
Belägningspulver för användning vid formbeläggningsteknik

(57) Tiivistelmä

Jauheinen päälysteaine, sopiva käytettäväksi muottipäälystetekniikassa, sisältäen kovettumiskatalyyttiä ja pääkomponenttina muiden lisäaineiden ohella kiteistä tyydyttämätöntä polyesteriä, jonka sulamispiste on vähintään 40°C, ja jonka tyydyttämättömyysaste on välillä 1 ja 5 moollia per 1000 g polyesteriä, ja jonka viskositeetti sulaneena lämpötilassa 120°C on vähintään 1 dPa.s.

(57) Sammandrag

Granulerat belägningspulver, lämpat att användas vid formbeläggningsteknik, och innehållande hårdningskatalyt och som huvudkomponent förutom andra tillsatssämnen kristallin omättad polyester, vars smältpunkt är minst 40°C och vars mättningsgrad är mellan 1 och 5 mol per 1000 g polyester, och vars viskositet som smälta i temperaturen 120°C är minst 1 dPa.s.

Päällystejauhe käytettäväksi muottipäällystetekniikassa

Keksintö koskee jauhetta, jota voidaan käyttää esineen päällystykseseen muovimassaprosessin avulla, sekä jauheen käyttöä.

Tämä prosessi ja jauhe, jotka sopivat käytettäväksi tähän prosessiin on selitetty US-patenteissa 4 288 113-A ja 4 305 028-A. Jauheen on oltava stabiili varastoinnissa eikä se saa kokkaroitua. Lisäksi jauheen muotin kuumaan seinään sovittamisen jälkeen aineen täytyy levittyä hyvin ja kovettua nopeasti. Lisäksi muodostuneen päällysteen on saavutettava korkeita standardeja.

Haittana tunnetun jauheen käytölle muottipäällysteenä on, ettei kaikkia vaatimuksia voida kokonaan täyttää. Etenkin on vaikeaa taata jauheen varastointistabiliteetti lämpötilassa, joka ylittää 20°C .

Keksinnön tarkoituksena on parantaa jauheen ominaisuuksia.

Sopiva päällystysjauheaine käytettäväksi muottipäällysteenä omaa raekoon välillä 0,01-0,20 mm sekä tyydyttämättömän polyesterihartsin olennaisena sidosaineena, ja edelleen kovettumiskatalyytin ja mikäli halutaan myös muita lisäaineita, jolloin sidosaineen pääkomponentit koostuvat keksinnön mukaisesti kiteisestä tyydyttämättömästä polyesteristä, joka on rakennettu vähintään 80 paino-%:sesti yksiköistä, jotka on johdettu fumaarihaposta, symmetrisistä alifaattisista C_{2-12} -dikarboksyylihapoista ja symmetrisistä alifaattisista C_{2-12} -dioleista, jonka polyesterin sulamispiste on vähintään 70°C ja tyydyttämättömyysaste välillä 1 ja 5 moolia tuhatta grammaa polyesteriä kohden ja viskositeetti sulaneena lämpötilassa 120°C on vähintään 15 dPa.s.

Käyttämällä kiteisiä tyydyttämättömiä polyestereitä on todettu, että aikaansaadaan jauheita, joilla on parempi varastointistabiliteetti. Jauheeseen ei tarvitse lisätä muita tai ainoastaan pieniä määriä muita kovettuvia komponentteja, jotta saataisiin päällyste, jolla on hyvät fysikaaliset ominaisuudet.

74720

Huoneen lämpötilassa melkein kaikki tyydyttämättömät polyesterit, jotka soveltuvat päällysteisiin käytetään myös muovimassana tai sidosaineena. Ne ovat amorfeja kiinteitä aineita, joilla kuitenkin on tietynasteinen tahmeus. Niillä ei ole terävä sulamispiste vaan pehmennysalue. Kiteisiä tyydyttämättömiä polyestereitä tunnetaan myös. Niiden käyttöalue on hyvin rajoitettu, etenkin styreenin huonosta liukenevuudesta johtuen. Kirjallisuudessa selostetaan usein kiteisen ja amorfin polyesterin seoksen käyttöä, esimerkiksi muovimassan sidosaineena tai kyllästettynä hartsina.

Käytettynä jauheessa muottipäällysteen edut selviävät itsestään. Siten sellaisella jauheella, joka perustuu kiteiseen polyesteriin ei ole taipumusta kokkaroitua säilytettäessä sitä huoneen lämpötilassa, ja aine on jatkuvasti vapaasti virtaava. Nämä hyvät ominaisuudet säilyvät myös jos rajoitettu määrä yhtä tai useampia tyydyttämättömiä komponentteja sekoitetaan jauheeseen. Tämä mahdollistaa kovetetun päällysteen ominaisuuksiin vaikuttamisen.

Jos polyesterillä on terävä sulamispiste, tämä on ehkä myös eduksi jauheen valmistuksessa. Kiteinen tyydyttämätön polyesteri on tässä määriteltä tyydyttämättömäksi polyesteriksi, jolla on sulamispiste, joka voidaan määrätä kapillaarimetelmällä (sisällyttäen myös sulamisalueen alle 5°C), jolloin polymeeri muuttuu läpinäkyvästä läpinäkyväksi.

Keksinnössä käytettävillä polyestereillä täytyy olla sulamispiste välillä 40°C ja 175°C . Sulamispiste on edullisesti yli 50°C , erityisesti yli 70°C . Suurin sallittu sulamispiste riippuu lämpötilasta, jossa jauhe tulee käyttää. Suositellaan käytettävän polyesteriä, jolla on sulamispiste noin 25°C prosessointilämpötilan alapuolella. Prosessointilämpötila saattaa olla välillä 75°C ja 200°C ja on useimmissa tapauksissa välillä 100°C ja 160°C .

Täällä ja esimerkeissä mainitut sulamispisteet on määritetty DTA-menetelmällä lämpenemisnopeudella $7,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Kiteisen

74720

tyyydyttämättömän polyesterin tyydyttämättömyysasteen on oltava välillä 1 ja 5 moolia kaksoissidoksia per 1000 g polyesteriä. Parhaat tulokset koskien kovettumisnopeutta ja päällystysominaisuuksia saadaan jos polyesterin tyydyttämättömyysaste on välillä 2,0 ja 3,75 moolia/1000 g polyesteriä. Kiteisen tyydyttämättömän polyesterin viskositeetti sulassa, lämpötilassa 120°C on katsottava osoitukseksi molekyylipainosta ja jauheen virtauksesta prosessoinnissa. Polyesterin viskositeetin täytyy olla 120°C vähintään 1 dPa.s, edullisesti vähintään 15 dPa.s ja erityisesti vähintään 30 dPa.s. Tavallisesti viskositeetti ei ylitä 200 dPa.s. Korkeissa lämpötiloissa sulavien polyesterien viskositeetti mitataan lämpötilassa 1-5°C sulamispisteen yläpuolella.

Kiteinen tyydyttämätön polyesteri voidaan valmistaa tunnetulla tavalla kondensaation avulla katalyytin läsnä ollessa tai ilman katalyyttiä, tyydyttämättömän dikarboksyylihapon ja diolin välillä, tavallisesti myös lisättynä tyydytetty tai aromaattinen dikarboksyylihappo ja ehkä pieniä määriä monofunktionaalista karboksyylihappoa tai alkoholia. Tyydyttämättömänä dikarboksyylihappona käytetään fumaarihappoa mieluummin kuin maleiinihappoa tai sen anhydridiä. Tyydytetyinä tai aromaattisina dikarboksyylihappoina käytetään yhdisteitä, joilla on symmetriakeskus kuten oksaalihappo, sukkiinihappo, adipiinihappo, suberiinihappo tai tereftaalihappo. Käytetyt diolit ovat yhdisteitä, joilla myös on symmetriakeskus kuten etyleeniglykoli, 1,4-butaanidioli ja 1,6-heksaanidioli tai tyydyttämätön 2-buteenidioli (1,4). Dioleja, jotka sisältävät eetterisidoksen ei edullisesti käytetä tärkeimpänä monomeerina. Lisäksi pienempiä määriä monokarboksyylihappoa, trikarboksyylihappoa, monoalkoholia tai triolia voidaan käyttää erikoisten vaikutusten saavuttamiseksi edellyttäen niiden tuovan vain pieniä häiriöitä kristallirakenteeseen. Esimerkit sisältävät abietiinihapon, metakryylihapon, bentsoiinihapon, bentsyylialkoholin jne. Kokonaismäärä näitä muokkaajia jää alle 20 %:n (paino-%:n) ja edullisesti alle 10 % (paino) laskettuna eri komponenttien summana. Halogenoituja dioleja ja/tai halogenoituja (di)karboksyyli-

74720

happoja voidaan samalla tavalla sisällyttää kiteiseen polyesteriin antamaan päällysteelle lopuksi tietty valokestävyys. Kiteinen polyesteri koostuu edullisesti ainakin 80 %:sta (paino) fumaarihappoa, symmetristä alifaattista C_{2-12} -dikarboksyylihappoa ja symmetristä C_{2-12} -alifaattista diolia.

Keksinnön mukainen jauhe koostuu yhdestä tai useammasta (ko)-polymerisoidusta tyydyttämättömästä komponentista, jotka yhdessä muodostavat sidosaineen, kovettumissysteemin sidosaineeille, jos halutaan, muista ei-kopolymeroidoituvista komponenteista kuten erotusaineista, juoksutusaineista, pigmenteistä, täyteaineista, stabilaattoreista jne. Sidosaine koostuu kokonaan tai pääosaltaan yhdestä tai useammasta kiteisestä tyydyttämättömästä polyesteristä. Näiden polyesterien osa on vähintään 60 % (paino) ja edullisesti vähintään 70 % (paino) ja erityisesti vähintään 85 % (paino).

Lisäksi korkealla kiehuvat (ko)polymerisoituvat monomeerit, prepolymeerit tai polymeerit saattavat muodostaa osan sidosaineesta. Monomeerien kiehumispisteen täytyy olla vähintään 25°C yli jauheen käyttölämpötilan ja edullisesti yli 200°C . Käytetty monomeerien määrä on edullisesti alle 15 % (paino), erityisesti alle 7 % (paino), laskettuna sidosaineen määrän suhteen. Tällaisten monomeerien käytön tarkoituksena on useimmiten lisätä ristisidoksien määrää. Sopivat ovat esimerkiksi triallyylisyanuraatti, triallyyli-isosyanuraatti, trimetyylolipropaanitriakrylaatti ja triallyylitrimellitaatti. Amorfinen tyydyttämätön polyesteri voidaan myös sisällyttää sidosaineeseen, esimerkiksi lisäämään iskunkestävyyttä. Lisäksi voidaan polymeerejä pienellä molekyyllipainolla tai oligopolymeerejä tai prepolymeerejä sisällyttää sidosaineeseen, esimerkiksi diallyyliftalaattiprepolymeeri. Yleensä tällaisia lisäaineita käytetään vain jos niitä tarvitaan parantamaan päällysteen ominaisuuksia ja mikäli ne eivät vaikuta jauheen ominaisuuksiin epäsuotuisasti.

Päällystejauhe sisältää katalyytin tyydyttämättömien yhdisteiden kovettamiseksi. Erityisesti peroksidgeja käytetään kuten

esimerkiksi hydroperoksideja, ketoniperoksideja ja perestereitä.

Katalyytin määrä on useimmiten välillä 0,5 ja 5 % (paino) laskettuna tyydyttämättömien komponenttien suhteen. Lisäksi tavallinen katalyysaattori saattaa olla läsnä, esimerkiksi kobolttiyhdiste tai kiinteä amiini. Jauheen eri komponenttien osat voidaan jauhaa, erikseen tai sekoitettuna kahdessa tai useammassa esisekoittimessa, vaadittuun partikkelikokoon ja jauheet voidaan sitten sekoittaa, tai kaikki komponentit voidaan myös sekoittaa lämpötilassa, jossa kaikki orgaaniset yhdisteet ovat nesteitä. Edelleen on julkaisuissa US 4 287 310 ja US 4 228 113 selostettu muita komponentteja. Sekoitettaessa kohotetussa lämpötilassa peroksidin läsnäollessa saattaa jo tietty polymerisointi tapahtua. Tällaiset päällystejauheet, joiden komponentit ovat hiukan kopolymeroituneet, kuuluvat myös keksinnön piiriin. Jauheen raekoko on yleensä välillä 0,01 ja 0,20 mm ja edullisesti välillä 0,03 ja 0,08 mm.

Jauhe sovitetaan muotin seinälle tai seinille, joiden lämpötila on välillä 75°C ja 200°C ja edullisesti välillä 100°C ja 160°C. Jauhe sulaa ja muodostaa jatkuvan kerroksen. Polymerin annetaan kovettua niin paljon, että kerros kestää hiukan mekaanista rasitusta, mutta ei niin paljon, että se kovettuisi kokonaan ja perusteellisesti, jolloin hyvä tarttuvuus polyesterimuovimassan kanssa saavutetaan. Jauhe levitetään edullisesti elektrostaattisella suihkuttimella. Lopuksi saatu päällyste on tavallisesti välillä 0,05 ja 0,8 mm paksu. Muovimuottiprosessissa esine saadaan rakentamalla asteittain esineen seinät päällysteeseen levittämällä useassa jaksossa tyydyttämätöntä polyesteriä ja lasikuitua, sekoitettuna tai erikseen, ja antamalla niiden kovettua. Muotin seinä varustettuna päällysteellä voi muodostaa myös osan muotista, jossa esineet tehdään polyestereistä kohotetussa lämpötilassa ja paineessa SMC- tai BMC-muottitekniikan avulla tai injektio muovauksella.

74720

Esimerkki 1

Sekoittimella varustetussa reaktorissa 1740 paino-osaa fumaarihappoa, 438 osaa adipiinihappoa ja 1800 osaa 1,4-butaanidiolia sekoitetaan ja lämmitetään, happi poissuljettuna, lämpötilaan 210°C . Reaktiota jatketaan kunnes reaktioseoksen viskositeetti on 56 dPa.s (lämpötilassa 120°C mitattuna Nouri v.d. Landen putoavan pallon menetelmällä) ja happoluku on 20 mg KOH/100 g polyesteriä. Lopputuloksena hartsin tyydyttämättömyysaste on 3,9 moolia/1000 g polyesteriä ja sulamispiste 120°C (DTA-menetelmä).

Esimerkki 2

Jauhe, joka on sopiva muottipäällysteeksi, valmistetaan sekoittamalla sulaneena paino-osina seuraavat komponentit: 96 osaa kiteistä polyesteriä esimerkistä 1, 4 osaa triallylisyanuraattia, 2 osaa t.-butyyliperbentsoaattia, 0,4 osaa kobolttioktoaattia, 2 osaa sinkkistearaattia, 2,5 osaa kvartsia ja 5 osaa epäorgaanista ruskeata pigmenttiä. Sekoitus suoritetaan lämpötilassa 125°C sekoitussuulakepuristimessa, jolloin peroksidi mitataan juuri ennen purkausaukkoa. Homogeeninen massa jäähdytetään jäähdytysvalssilla ja käsitellään lastuiksi, joita jatkuvasti jauhetaan jauheeksi halkaisijalla noin 0,05 mm. Jauhetta voidaan menestyksellisesti käyttää seinäelementtien valmistukseen varustettuna mainiosti tarttuvalla ruskealla päällysteellä, tätä tekniikkaa on selostettu US-patentissa 4 287 310. Jauhetta voidaan varastoida ilman epämieluisia muutoksia vähintään kuukauden lämpötilassa 20°C .

Esimerkki 3

Esimerkissä 1 selostetulla tavalla valmistettiin kiteisiä tyydyttämättömiä polyestereitä. Käytetyt monomeerit ja niiden määrät gmooleina on annettu taulukossa, kuten myös tuotteiden ominaisuudet.

74720

Taulukko

Esimerkki	III	IV	V	VI	VII	VIII
ftaalihapon anhydridi	-	2	-	-	-	-
sukkiinihappo	3	-	-	-	3	3
adiipiinihappo	3	4	9	3	3	3
fumaarihappo	12	13	9	15	12	12
1,4-butaanidioli	20	20	20	18	18	-
1,2-propaanidioli	-	-	-	-	2	-
dietyleeniglykoli	-	-	-	2	-	-
1,6-heksaanidioli	-	-	-	-	-	20
sulamispiste °C	118,5	104,0	81,0	88	89	75
viskositeetti 120°C (dPa.s)	92	23	49	60	29	100
tyydyttämättömyys- aste (moolia/1000 g)	3,5	3,6	2,5	4,4	3,6	3,3

Patenttivaatimukset

1. Jauheinen päällysteaine, jonka raekoko on välillä 0,01 ja 0,20 mm, ja joka sopii käytettäväksi muottipäällystekniikassa, ja jossa on tyydyttämätön polyesterihartsin olennaisena sidosaineena ja sisältää lisäksi kovettuvan katalyytin, ja mikäli niin halutaan, muita lisäaineita, **tunnettu** siitä, että sidosaineen pääkomponentti on kiteinen tyydyttämätön polyesteri, joka on rakennettu vähintään 80 paino-%:sesti yksiköistä, jotka on johdettu fumaarihaposta, symmetrisistä alifaattisista C_{2-12} -dikarboksyylihapoista ja symmetrisistä alifaattisista C_{2-12} -dioleista, jonka polyesterin sulamispiste on vähintään $70^{\circ}C$ ja tyydyttämättömyysaste välillä 1 ja 5 moolia tuhatta grammaa polyesteriä kohden ja viskositeetti sulaneena lämpötilassa $120^{\circ}C$ on vähintään 15 dPa.s.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen päällysteaine, **tunnettu** siitä, että kiteisen polyesterin tyydyttämättömyysaste on välillä 2,0 ja 3,75 moolia/1000 g.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen päällysteaine, **tunnettu** siitä, että sen polymerisoituvat komponentit koostuvat vähintään 85 paino-%:sesti yhdestä tai useammasta kiteisestä tyydyttämättömästä polyesteristä.
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukaisen jauhemaisen päällysteaineen käyttäminen menetelmässä polyesteriesineen valmistamiseksi kovettamalla tyydyttämätön polyesteri täyteaineiden ja/tai vahvistusaineiden kanssa muotissa tai sen päällä, **tunnettu** siitä, että menetelmässä ensin muotin seinämän/seinämien pinta peitetään kokonaan tai osittain lämpötilassa välillä $75-200^{\circ}C$ polyesteripohjaisella, kuumassa kovettuvalla päällystejauheella, joka virtaa ulos ja kovettuu muodostaen päällysteen, jonka päälle esine itse muovautuu.

Patentkrav

1. Granulerat beläggingspulver med kornstorlek mellan 0,01 och 0,20 mm, lämpat att användas vid formbeläggningsteknik, och innehåller ett omättat polyesterharts som ett väsentligt bindningsmedel och innehåller också en hårdnande katalyt, och om så önskas, andra tillsatsämnen, **kännetecknat** av att bindningsmedlets huvudkomponent är en kristallin omättad polyester, som är konstruerad minst 80 vikt-%:iskt av enheter deriverade från fumarsyra, symmetriska alifatiska C_{2-12} -dikarboxylsyror och symmetriska alifatiska C_{2-12} -dioler, vilken polyesters smältpunkt är minst $70^{\circ}C$ och mättningsgrad mellan 1 och 5 moler per tusen gram polyester och viskositet som smälta vid temperatur $120^{\circ}C$ är minst 15 dPa.s.
2. Beläggingspulver enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att mättningsgraden av den kristallina polyestern är mellan 2,0 och 3,75 mol/1000 g.
3. Beläggingspulver enligt patentkravet 1 eller 2, **kännetecknat** av att dess polymeriserande komponenter består minst 85 vikt-%:iskt av en eller flera kristallin omättad polyester.
4. Användning av granulerat beläggingspulver enligt något av patentkraven 1-3 vid förfarandet för framställning av ett polyesterföremål genom härdning av den omättade polyestern med fyllnadsämnen och/eller med förstärkningsmedel i en form eller på den, **kännetecknad** av att vid förfarandet ytan av formens vägg/väggar först belägges helt eller delvist vid temperaturen mellan 75 och $200^{\circ}C$ med ett i värme hårdnande beläggingspulver av polyesterbas, som flyter ut och hårdnar och bildar en beläggning på vilken självt föremålet utformas.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: EP 19314 (C 08 J 3/12).
 Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 2 044 282 (C 08 L 67/06).
 USA(US) 4 316 869 (B 29 D 9/00).