



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **175064**

(13) B

(51) Int Cl⁵ C 08 G 18/48, 18/12, C 09 J 175/12

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	883552	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	10.08.88	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	10.08.88	(30) Prioritet	Ingen
(41) Alm. tilgj.	12.02.90		
(44) Utlegningsdato	16.05.94		
(71) Patentsøker	BASF Corp - Inmont Division, 1255 Broad Street, Clifton, NJ 07025, US		
(72) Oppfinner	Thomas G. Savino, Northville, MI, US Thomas C. Balch, West Bloomfield, MI, US Alan L. Steinmetz, Milford, MI, US Sergio E. Balatin, West Bloomfield, MI, US Nicholas Caiozzo, St. Clair Shores, MI, US		
(74) Fullmektig	Jan Helgerud, Bryns Patentkontor AS, Oslo		
(54) Benevnelse	Ikke-ioniske, lateralt stabilisert polyuretanharpiks, et beleggspreparat inneholdende harpiksen samt beleggspreparatets anvendelse i fler-sjiktspreparater		
(56) Anførte publikasjoner	CA 1112394, GB A 2104085, US 3905929, US 3925582, US 4094842		
(57) Sammendrag	Polyuretanbelegg for bruk i basisbelegg/klarbelegg-systemer. Polyuretanharpiksskjelettet har til seg bundne polyeterholdige forbindelser. Polyuretanharpiksen er innarbeidet i basisbeleggsformuleringene som en basisharpiks og/eller en nettsverks-harpiks. Det lateralt stabiliserte polyuretanbeleggspreparat inneholder: a) minst en organisk forbindelse med minst to reaktive hydrogenatomer; b) en ikke-ionisk stabilisator fremstilt ved hjelp av: 1) en monofunksjonell polyeter med en første polyisocyanatholdig forbindelse for derved å gi et delvis endedeckt isocyanat mellomprodukt; og ii) en forbindelse med minst ett aktivt aminhydrogen og minst to aktive hydroksylgrupper; og c) minst en andre polyisocyanatholdig forbindelse. De endestabiliserte polyuretaner benytter minst en organisk forbindelse med minst to reaktive hydrogenatomer, en monofunksjonell polyeter samt et polyisocyanat. De endestabiliserte harpikser benyttes fortrinnsvis som grunnharpikser i basisbeleggspreparater idet disse egner seg spesielt for spraying eller avsetning på metall- eller plastsubstrater. Polyesterharpiksen kan utgjøre en del av et flersjiktspolegg såvel som en del av en pigmentpasta for bruk i vannbårede basisbeleggspreparater som kan påføres på eventuelt fargede substrater.		

Foreliggende oppfinnelse angår en ikke-ionisk, lateralt stabilisert polyuretanharpiks.

5 Oppfinnelsen angår videre et beleggspreparat for spraying eller avsetning på metall- eller plastsubstrater og oppfinnelsen angår til slutt anvendelsen av dette beleggspreparat i fler- og multisjiktspreparater.

10 Flersjiktssystemer har vært benyttet et antall år for å belegge biler men den tidlige utvikling av disse systemer benyttet nødvendigvis organiske oppløsningsmidler. Da omgivelsesregulering ble mere stringent og omkostningene for organiske oppløsningsmidler steg, ble organisk bårde systemer mindre ønskelige. Den senere forskningsinnsats på 15 området flersjiktssystemer, spesielt basisbeleggssystemer, har vært fokusert på utvikling av vannbårde systemer for flersjiktsbelegg.

20 Et skifte fra organiske oppløsningsmidler til vann for dispergering og påføring av harpikser i et flersjiktssystem løste mange av omgivelses- og omkostningsproblemene i forbindelse med bruken av organiske oppløsningsmidler. Vannbårde systemer har imidlertid medført andre problemer.

25 En løsning på disse problemer har vært utvikling av anioniske polyuretanharpikser som beskrevet for eksempel i US-SN 038 385. Disse harpikser viser overlegne belegningskarakteristika i mange basis/klarbelegg flersjiktssystemer. I visse tilfeller kan disse harpikser imidlertid muligens ikke være 30 forenelige med sterkt syrekatalyserte høyfaststoff-melaminholdige klare belegg på grunn av tendensen til å vise en viss krølling og videre tap av DI (billeddistinkthet), spesielt når lysfarvede pigmenter (hvitt, lyseblått, gult og så videre) benyttes.

35

Polyuretanharpiksene ifølge oppfinnelsen kan imidlertid benyttes i de ovenfor beskrevne melaminholdige systemer uten

de negative karakteristika som vises av anioniske harpikser. Således tillater en kombinasjon av ikke-ioniske polyuretanbasis belegg med sterkt surt katalyserte klarbelegg en lavere kompositt flyktig organisk innhold (VOC) enn med anioniske polyuretanbasisbelegg.

Foreliggende oppfinnelse tar sikte på å forbedre den kjente teknikk og angår således en ikke-ionisk, lateral stabilisert polyuretanharpiks, og denne polyuretanharpiks karakteriseres ved at den omfatter reaksjonsproduktet av:

- a) en eller flere polyesterpolyoler eventuelt i blanding med en eller flere organiske forbindelser med to eller flere reaktive hydrogenfunksjonaliteter;
- b) en ikke-ionisk stabilisator fremstilt ved omsetning av:
 - i) en monofunksjonell polyeter med en enkelt aktiv hydrogenfunksjonalitet med en første polyisocyanatforbindelse for å gi et partielt ende-dekket isocyanat mellomprodukt; og
 - ii) en forbindelse med minst et aktivt aminhydrogen og minst to aktive hydroksylgrupper; og
- c) minst en andre isocyanatholdig forbindelse,
- d) samt eventuelt et avdekningsmiddel.

Harpiksene ifølge oppfinnelsen har utmerkede vanndispergerbarhets egenskaper, et overraskende resultat tatt i betraktning fraværet av saltdannende grupper. Det er spesielt overraskende at disse harpikser bibeholder sin vanndispergerbarhet selv når de formuleres som prinsipale harpikser i basisbeleggsblandinger. Det er også et overraskende resultat tatt i betraktning vanndispergerbarheten for disse harpikser, at harpiksene ifølge oppfinnelsen koalescerer og holder seg fast på en vertikal plate.

I et ytterligere aspekt ved oppfinnelsen formuleres harpiksene til oppmalingsharpikser for bruk i basisbelegg. Vandige dispersjoner av ikke-ioniske polyuretaner er kjent i litteraturen og har vært benyttet for å fremstille filmer og

belegg. Generelt er imidlertid polymerdispersjoner uegnet for bruk i oppmalingspigmenter. Det er heller overraskende at de vandige dispersjoner av de ikke-ioniske polyuretaner ifølge oppfinnelsen er effektive oppmalingsharpikser for et vidt spektrum pigmenter.

Oppfinnelsen er delvis rettet mot polyuretanbelegget som skal benyttes ved formulering av basisbeleggspreparater i multisjikt belegningssystemer. Disse harpikser viser overlegne belegningskarakteristika, for eksempel god metallisk virkning slik som meget gunstig arrangement, fiksering og flippvirkning av de metalliske pigmenter i malingsfilmen. Når ikke-metalliske pigmenter benyttes viser harpiksene ifølge oppfinnelsen et høyt nivå av dekorativ virkning.

Oppfinnelsen angår derfor området polyuretanbelegg for bruk i bilbasis belegg/klarbeleggsystemer. Spesielt angår oppfinnelsen den oppdagelse at innarbeiding av polyeterholdige forbindelser i ryggraden til en polyuretanharpiks gir basisbelegningspreparater for et antall substrater. Disse polyuretanbeleggspreparater viser belegningskarakteristika som er overlegne det som beskrives i den kjente teknikk og de er spesielt brukbare som basisbelegg for biler.

En gjenstand for oppfinnelsen er å tilveiebringe polyeteruretanharpikser som kan innarbeides i basisbeleggsformuleringer som prinsippiell harpiks og/eller oppmalingsharpiks. Det er en ytterligere gjenstand for oppfinnelsen å tilveiebringe vanndispergerte harpikser som er vanndispergerbare uten innarbeiding av saltdannende grupper i harpiksen.

Det er en ytterligere gjenstand for oppfinnelsen å tilveiebringe vanndispergerbare polyuretanharpikser som viser overlegne belegnings- og kosmetiske karakteristika.

Det er ytterligere en gjenstand for oppfinnelsen å tilveiebringe vandige polyuretandispersjoner med gunstige karakteristika for formulering av oppmalingsharpikser.

- 5 Disse og andre gjenstander for oppfinnelsen oppnås ved å innarbeide polyeterholdige polyuretanharpikser i basisbeleggsformuleringene.

10 Som nevnt ovenfor angår oppfinnelsen også et beleggspreparat for spraying eller avsetning på metall- eller plastsubstrater og dette preparat karakteriseres ved at det omfatter:

- i) en eller flere polyesterpolyoler, eventuelt i blanding med en eller flere organiske forbindelser med to eller flere reaktive hydrogenfunksjonaliteter;
- 15 ii) en ikke-ionisk stabilisator fremstilt ved omsetning av:
 - 1) en monofunksjonell polyeter med en enkelt aktiv hydrogenfunksjonalitet med en første polyisocyanatforbindelse for å gi et partielt endede-
 - 20 2) en forbindelse med minst et aktivt aminhydrogen og minst to aktive hydroksylgrupper; og
- iii) minst en andre isocyanatholdig forbindelse.
- b) et kryssbindingsmiddel;
- c) en oppmalingsharpiks; og
- 25 d) en pigmentkomponent, samt eventuelt
- e) et reologikontrollmiddel, og
- f) et avdekningsmiddel.

30 Oppfinnelsen angår også anvendelsen av et beleggspreparat som beskrevet ovenfor i et flersjiktspreparat som omfatter:

- a) et vannbåret basisbeleggspreparat omfattende:
 - i) en ikke-ionisk, lateralt stabilisert polyuretan-
 - harpiks som beskrevet ovenfor;
 - ii) et kryssbindingsmiddel;
 - 35 iii) et pigment; og eventuelt
 - iv) et reologikontrollmiddel; og
 - v) en oppmalingsharpiks; samt

b) et klart toppbeleggpreparat over basisbeleggpreparatet.

Oppfinnelsen angår også anvendelsen av et beleggpreparat som beskrevet ovenfor i et multisjiktspreparat som omfatter:

5 a) et vannbåret basisbeleggpreparat omfattende:

i) en ikke-ionisk, lateralt stabilisert polyuretanharpiks som beskrevet ovenfor;

ii) et kryssbindingsmiddel;

iii) et rheologikontrollmiddel; og

10 iv) et pigment; og

b) et klart toppbeleggpreparat over basisbeleggpreparatet.

Det beskrives en type polyeterholdige polyuretanharpikser ifølge oppfinnelsen. Denne type kalles harpiks som er
15 lateralt stabilisert.

I de lateralt stabiliserte polyuretanharpikser bevirker innarbeiding av polyetergrupper kjedeforlengelse av polyuretanharpiksen. Polyuretanharpiksene kan formuleres som
20 vanndispergerte basisbeleggpreparat som i tillegg til en av de ovenfor beskrevne harpikser inneholder en oppmalingsharpiks, en kryssbindingsharpiks, en tixotropi- eller rheologikontrollmidler, fortykningsmidler, pigmenter, aluminium og/eller micapartikler, basifiseringsmidler, vann,
25 fyllstoffer, overflateaktive midler, stabilisatorer, myknere, fuktemidler, dispergeringsmidler, adhesjonspromotere, avskumningsmidler, katalysatorer og ytterligere polymerer.

I foretrukne utførelsesformer av basisbeleggpreparater
30 ifølge oppfinnelsen blir den lateralt stabiliserte polyuretanharpiks benyttet som oppmalingsharpiks.

Efter formulering kan basisbeleggpreparatet sprayes eller avsettes på et bilkarosseri, fortrinnsvis i ett eller to
35 belegg. Generelt påføres to like belegg av basisbelegg med en noen minutter lang flash mellom beleggene. Etter avsetning av basisbelegget før påføring av et høyfaststoffinnhold-

klarbelegg er det generelt foretrukket å flashe av ca. 90% av vannet fra basisbelegget for optimalt utseende og for å eliminere vannskade i klarbelegget.

- 5 I både den lineære og forgrenede polyuretanharpiks er en polyesterpolyolharpiks fortrinnsvis en hovedbestanddel.

Polyesterpolyolharpiksene som beskrives ovenfor er i seg selv brukbare på så og si ethvert elastomert substrat men de er
10 spesielt brukbare når de formuleres i polyuretanbelegg og benyttes i basisbeleggsformuleringer for avsetning på metall- eller plastsubstrater, spesielt bilkarosserier.

Polyesterkomponenten kan være av en hvilken som helst type,
15 for eksempel forgrenet eller rett, og dannes ved omsetning av minst en dikarboksylsyrekomponent og minst en alkoholkomponent hvori alkoholen har minst to hydroksyldeler.

Så og si enhver karboksylsyreholdige forbindelse med to eller
20 flere karboksylsyredeler eller ekvivalenter som kan benyttes ved syntetsiering av polyesterforbindelser er brukbare ifølge oppfinnelsen.

Karboksylsyrekomponenten kan selvfølgelig bestå av kortkjedet
25 dikarboksylsyreforbindelser, langkjede dikarboksylsyreforbindelser eller blandinger derav.

Med kortkjede dikarboksylsyrer menes forbindelser med minst to karboksylsyregrupper og færre enn 18 karbonatomer i
30 kjeden. Disse dikarboksylsyrer kan være alkyl, alkylen, aralkyl, aralkylen eller arylen blandt annet. I polyesterharpiksene ifølge oppfinnelsen kan den karboksylsyreholdige forbindelse være polyfunksjonell med to eller flere karboksygrupper. En foretrukket karboksylholdig forbindelse for bruk
35 i forgrenede polyesterharpikser er trimelittsyreanhydrid. Kortkjedealkyl- eller aryldikarboksylsyreforbindelser som for eksempel azelainsyre, adipinsyre eller en ekvivalent

alifatisk eller aromatisk syre er foretrukket. En foretrukket aromatisk dikarboksylsyre er isoftalsyre.

Karboksylsyrekomponenten kan også bestå av en langkjede dikarboksylsyrekomponent. Denne langkjededikarboksylsyreholdige forbindelse kan være en alkyl-, alkylen-, aralkyl-, aralkylen- eller tilsvarende forbindelse men det må påpekes at så og si enhver langkjede dikarboksylsyreholdig forbindelse kan benyttes. En spesielt foretrukket langkjede karboksylsyreholdig forbindelse er den C36-dikarboksylsyre som er kjent som dimersyre. En diskusjon av dimersyre kan finnes i US-SN 038 385. Som når det gjelder kortkjede-dikarboksylsyreholdige forbindelser er lineære dikarboksylsyreholdige forbindelser foretrukket ved bruk i lineære polyuretanharpikser og lineære eller forgrenede dikarboksylsyreholdige forbindelser kan være foretrukket og brukt i forgrenet kjedepolyuretanharpikser.

I tillegg til den karboksylsyreholdige forbindelse består polyesterharpiksen også av en eller flere lavmolekylvektsdioler eller trioler. Her kalles enhver forbindelse med mer enn en alkoholgruppe en polyol. Polyolene kan være dioler (dialkoholholdige), trioler (trialkoholholdige) eller høyere alkoholfunksjonelle forbindelser når det gjelder forgrenet kjede polyuretaner, idet mengden og typen av triolholdige forbindelser kan varieres for å øke forgreningsvirkningen. En foretrukket trialkoholholdig forbindelse for bruk i forgrenet kjedepolyestere er trimetylolpropan.

Polyesterharpiksen eller blandingen av polyesterharpikser som benyttes for å syntetisere polyuretanharpiksene er fortrinnsvis hydroksylterminerte. Dette gjennomføres ved syntetisering av polyesterene ved bruk av et overskudd av en diol- eller triolholdig forbindelse. De relative vektandeler av karboksylsyre-komponenten og den alkoholholdige forbindelse avhenger av den ønskede kjedelengde i polyesterforbindelsen som benyttes. Resultatet av denne syntese er en polyester

med to eller flere frie hydroksylgrupper (polyesterdiol eller polyol).

5 Blandingen av karboksylsyrekomponent og polyolkomponent som benyttes for å syntetisere de foretrukne polyesterharpikser er slik at man oppnår et overskudd av polyolen ut over det totale antall ekvivalenter av syre som er tilstede i blandingen. Med andre ord bør reaktantene velges ut og de støkiometriske andeler av de respektive syre- og polyolkomponenter justeres for å gi hydroksydterminerte polyester-
10 molekyler som hver teoretisk har en hydroksylfunksjonalitet på to eller mer.

Monokarboksylsyre og monoalkoholer kan også benyttes i
15 polyestersyntesen men disse er generelt benyttet for kjedeterminering av en polyesterharpiks. Som en generell regel og der de benyttes, omfatter monokarboksylsyrene og/eller monoalkoholene en meget liten vektprosentandel av den endelige polyesterharpiks.

20 Som en generell regel omfatter polyesterdiolkomponenten mellom 20 og 80 vekt-% av sluttpolyuretanharpiksen. Fortrinnsvis omfatter polyesterdiolen mellom 50 og 70 vekt-% av polyuretanharpiksen og aller helst omfatter polyester-
25 diolen mellom 55 og 65 vekt-%.

Mens det erkjennes at så og si enhver kjedelengde av polyesterpolyol kan benyttes er det foretrukket å bruke en polyesterdiol innen molekylvektsområdet 500 og 5.000.
30 Fortrinnsvis ligger molekylvekten for polyesterdiolkomponenten mellom 1.000 og 3.500.

I tillegg til polyesterdiolen består polyuretanharpiksene ifølge oppfinnelsen også av ytterligere organiske forbindelser med minst to reaktive hydrogenatomer. Denne komponent er
35 fortrinnsvis en lavmolekylvekts-diol- eller triolforbindelse men kan inneholde alkoholgrupper, tioler og/eller aminer

eller blandinger av disse funksjonaliteter. De samme alkoholholdige forbindelser som benyttes for å syntetisere den polyesterholdige forbindelse kan benyttes som en separatkomponent her. Således kan enhver di- eller tri-
5 alkoholholdig forbindelse benyttes, for eksempel neopentylglykol og 1,6 heksandiol. Høymolekylvektsdioler og -trioler er ikke foretrukket der hydrofoben for deres molekylkjeder har innvirkning på vanddispergerbarheten for de ferdige polyuretanharpikser. Formålet med denne alkoholholdige
10 komponent er å gi kjedeforlengelse og/eller forgrening via de isocyanatholdige forbindelser. Avhengig av den ønskede mengde kjedeforlengelse og/eller forgrening som er ønskelig i de ferdige polyuretanharpikser kan således forskjellige vekt-% andeler og typer av dioler og/eller trioler benyttes. Der
15 lineære polyuretanharpikser er ønsket kan forholdet diolholdige forbindelser:triolholdige forbindelser være høyere enn når forgrenet kjedepolyuretanforbindelser er ønsket.

Mengden lavmolekylvektsdiol og/eller -trioler som benyttes i
20 polyuretanharpiksene ifølge oppfinnelsen kan variere mellom 0 og 20 vekt-% av polyuretanharpiksen. Fortrinnsvis omfatter denne lavmolekylvekts-alkoholkomponent mellom 0 og 10 % av polyuretanharpiksen og aller helst ligger den mellom 1 og 6 vekt-% av polyuretanharpiksen.

Polyuretanharpiksene ifølge oppfinnelsen omfatter videre et polyisocyanat, fortrinnsvis et diisocyanat. Generelt omfatter diisocyanatet mellom 5 og 40 vekt-% av sluttpolyuretanharpiksen. Fortrinnsvis omfatter diisocyanatet mellom 10 og
30 30 vekt-% av sluttharpiksen og aller helst ligger verdien mellom 10 og 20 vekt-% av polyuretanharpiksen.

En polyeterholdig forbindelse tilveiebringer polyuretanharpikser med de foretrukne vanddispergerbarhetsegenskaper.
35 Disse tilskrives polyuretanharpiksene ifølge oppfinnelsen uten behov for å innarbeide saltdannende grupper i harpiksen. Fraværet av saltdannende grupper muliggjør at polyuretanhar-

piksene kan innarbeides i basisbeleggspreparater som kan benyttes i kombinasjon med sterkt syrekatalyserte høyfaststoff melaminholdige klarbelegg. Dette resulterer i et lavere kompositt -VOC-belegg som ikke viser den samme krølling, tap av DI(brunings)virkninger som vises av kationholdige polyuretanharpikser.

Tilnærmelsen til syntetisering av en lateral-stabilisert polyuretan benytter en polyeterdiol fremstilt ved omsetning av en monofunksjonell polyeter med et diisocyanat for å gi en polyeterhalvdekket diisocyanat. Dette halvdekkede diisocyanat blir så omsatt med en forbindelse med ett aktivt aminhydrogen og minst to aktive hydroksylgrupper for derved å gi en ikke-ionisk stabilisator (polyeterdiol) med en polyeterkjede, en ureadel, en uretandel og to frie hydroksylgrupper.

Ferdig syntetisert blir den ikke-ioniske stabilisator så satt til en reaksjonsblanding bestående av minst en organisk forbindelse med to eller flere reaktive hydrogenfunksjonalteter, og et overskudd av en polyisocyanatholdig forbindelse (i tillegg til den som innarbeides i den ikke-ioniske stabilisator). Fortrinnsvis blir en polyesterpolyol også tilsatt for å oppnå polyuretanet. Eventuelt kan et tildekkingsmiddel som for eksempel trimetylolpropan eller dietanolamin benyttes for å dekke enhver gjenværende fri isocyanatgruppe. Den resulterende lateralstabiliserte polyuretanharpiks kan formuleres i et basisbeleggspreparat og benyttes fortrinnsvis som en oppmalingsharpiks. Den lateralstabiliserte polyuretanharpiks kan også formuleres som en prinsipal harpiks.

Polyeterkomponenten som gir vanddispergerbare karakteristika til den lateralt stabiliserte forgrenet kjedede polyuretanharpiks er en polyeter med en funksjonell gruppe, for eksempel metoksyetylenglykol blandt andre. Polyeterkomponentene dannes generelt ved å benytte en monoalkohol-

initiert polymerisering av etylenoksyd, propylenoksyd eller blandinger derav. Den funksjonelle gruppe på polyeterforbindelsen kan være en hvilken som helst gruppe som er reaktiv med isocyanater for derved å danne et stabilt produkt. Således kan polyeterforbindelsen inneholde fri hydroksyl, tiol eller amin men hydroksylfunksjonaliteter er foretrukket for å minimalisere muligheten for saltdannelse.

I den lateralt stabiliserte polyuretanharpiks blir den monofunksjonelle polyeterforbindelse som beskrevet tidligere omsatt med en polyisocyanatholdig forbindelse for å gi et halvtildekket isocyanat. Dette halvtildekkede isocyanat omsettes så med en forbindelse med et aminoaktivt hydrogen og minst to frie hydroksylgrupper (eller ekvivalente funksjonaliteter). Dette resulterende produkt, kalt den ikke-ioniske stabilisator, blir så innarbeidet i polyuretanharpiksen ved omsetning med de andre komponenter.

Den monofunksjonelle polyeterforbindelse omsettes med en blanding bestående av minst en polyesterpolyol, et polyisocyanat og i tillegg eventuelt en kortkjede lavmolekylvektsdiol eller en høyerefunksjonell polyol, eller blandinger av dioler og polyoler. Eventuelt kan et tildekningsmiddel, for eksempel trimetylolpropan eller dietanolamin benyttes.

Fortrinnsvis er polyisocyanatet i de lateralt stabiliserte polyuretaner et diisocyanat som omfatter mellom 10 og 30% og helst mellom 10 og 20 vekt-% polyuretan.

I lateralstabiliserte polyuretanharpikser kan polyeterkomponenten være multifunksjonell (de funksjonelle grupper er hydroksyler, tioler eller aminer der hydroksylgruppene er foretrukket) og er fortrinnsvis en mono- eller difunksjonell polyeter med monofunksjonelle polyetere som spesielt foretrukket. Generelt er vannoppløselige polyeterholdige forbindelser brukbare i utførelsesformer ifølge oppfinnelsen. Polyetere som er dannet fra monoalkoholinitiert polymeri-

sering av etylenoksyd, propylenoksyd eller blandinger derav, er foretrukket. Selvfølgelig kan mindre mengder butylenoksydeter og andre lengrekjedede etere innarbeides i polyeterkjeden uten ugunstig å påvirke harpiksenes vann-

5 dispergerbarhet. Aller helst omfatter etylenoksydpolymerene 100% av polyeterkomponenten. Generelt omfatter den polyeterholdige komponent mellom 20 og 40 vekt-% av polyuretanet, fortrinnsvis mellom 8 og 30 og aller helst mellom 10 og 25 vekt-% av sluttpolyuretanharpiksen.

10 Molekylvekten for de polyeterholdige forbindelser ligger generelt innen området 500 til 7.000, fortrinnsvis 1.000 til 4.000 og helst 1.200 til 3.000.

15 Polyuretanene ifølge oppfinnelsen er fortrinnsvis lagringsdyktige og er selvfølgelig vanndispergerbare. Vanndispergerbarheten for harpiksene kontrolleres ved mengden polyeterkarakter som inneholdes i sluttharpikspartiklene og hydrofobisiteten for ikke-polyeterkomponentene.

20 Foreliggende oppfinnelse angår en vannoppløselig ikke-ionisk polyuretanharpiks som fremstilles ved å innarbeide en polyeterholdig forbindelse i harpiksen. Oppfinnelsen angår lateralt stabiliserte polyuretanharpikser med polyetersidekjeder. Den lateralstabiliserte polyuretanharpiks består

25 fortrinnsvis av reaksjonsproduktet av:

1) en polyesterpolyol som ytterligere består av reaksjonsproduktet av et karboksylsyreholdige produkt med minst to karboksylsyrefunksjonaliteter og en forbindelse med

30 minst to alkoholfunksjonaliteter;

2) minst en lavmolekylvektsforbindelse med minst to alkoholfunksjonaliteter;

3) minst en polyisocyanatholdig forbindelse;

4) en ikke-ionisk stabilisator fremstilt ved omsetning av

35 en monofunksjonell eter med en polyisocyanatholdig forbindelse for å fremstille et partielt endedekket polyisocyanat fulgt av omsetning med en forbindelse

inneholdende minst et aktivt aminhydrogen og minst to aktive hydroksylgrupper; og

- 5) eventuelt et tildekkingsmiddel som benyttes for å tildekke eventuelt gjenværende isocyanatgrupper som
5 ennu ikke er omsatt.

Polyesterkomponenten er ikke spesielt kritisk for oppfinnelsen men det er nødvendig at polyesterkomponenten er forenelig med de ønskede vanndispergerbarhets karakteristika for de her
10 beskrevne harpikser.

Således kan karboksylsyrekomponenten i polyestern bestå av langkjede dikarboksylsyrer, kortkjede dikarboksylsyrer, blandinger derav eller karboksylsyreekvivalenter som
15 anhydrider, laktoner og polykarbonater blant annet. Langkjedemonokarboksylsyrer kan også benyttes men disse benyttes generelt for å kjedeavslutte polyesterharpiksen.

Den kortere-kjedekarboksylsyrekomponent kan, hvis den
20 benyttes, bestå av en mono-, di- eller høyere-funksjonalitets karboksylsyre eller en blanding av slike karboksylsyrer med karbonkjeder på 18 eller færre karbonenheter. Monokarboksylsyrer bevirker terminering av en polyesterkjede og velges for dette formål. Det er foretrukket at kortkjede karboksylsyrekomponenten er en dikarboksylsyre. Slike foretrukne
25 dikarboksylsyreforbindelser er for eksempel adipin-, azelain- og andre alifatiske dikarboksylsyrer, imidlertid kan enhver dikarboksylsyreholdig forbindelse som er forenelig med målet om maksimalisering av vanndispergerbarheten, benyttes.
30 Aromatiske dikarboksylsyrer kan også benyttes. En spesielt foretrukket aromatisk dikarboksylsyre er isoftalsyre. Alkylen- og aralkylenkarboksylsyrer kan også benyttes. Der forgrenede kjeder i polyestern er ønskelig inneholder karboksylsyren tre eller flere karboksylsyregrupper, for
35 eksempel sitronsyre. En foretrukket karboksylsyreholdig forbindelse av denne typen er trimelittsyreanhydrid.

Polyesterharpiksene syntetiseres ut fra den ovenfor beskrevne karboksylsyrekomponent og et overskudd av en polyolkomponent. Et overskudd av polyol benyttes slik at polyesterharpiksen fortrinnsvis inneholder terminalhydroksylgrupper.

5 Polyolforbindelsene har fortrinnsvis en midlere hydroksyfunksjonalitet på minst 2.

Polyesterharpiksene består i de fleste tilfelle av en eller flere polyoler, fortrinnsvis en diol. Opptil 25 vekt-% av polyolkomponenten kan være en polyol med tre eller flere hydroksygrupper pr. molekyl. Der polyoler med tre eller flere hydroksygrupper velges er resultatet en forgrenet polyester. Som en generell regel består den lateralstabiliserte polyuretanharpiks av en polyester med ikke mer enn 15

10 vekt-% av den alkoholholdige komponent av en polyol med tre eller flere alkoholfunksjonaliteter.

Mens det ikke bestandig er ønskelig å ha en triol eller høyere multifunksjonell alkohol tilstede på grunn av

20 tendensen til å danne en forgrenet kjedepolyester, kan en viss forgrening være ønskelig, spesielt i det tilfelle der polyesteren skal innarbeides i et forgrenet polyuretan. Det kan også være tilstede en liten mengde monoalkohol i polyolkomponenten, spesielt ved større andeler av høyere-funksjonelle alkoholer benyttes. Disse monoalkoholer tjener som

25 kjedeterminatorer.

Diolene som vanligvis benyttes ved fremstilling av polyesterharpiksene inkluderer alkylenglykoler som etylenglykol, propylenglykol, butylenglykol, neopentylglykol, 1,6-diheksandiol og andre glykoler som hydrogenert bisfenol A, sykloheksandimetanol, kaprolaktondiol (det vil si reaksjonsproduktet av kaprolakton og etylenglykol), hydroksyalkylerte bisfenoler og lignende. Imidlertid kan andre dioler av

30 forskjellige typer, og, som antydnet, polyoler av høyere funksjonalitet, også benyttes. Slike høyere-funksjonalitetsalkoholer kan inkludere for eksempel trimetylpropan,

35

trimetyloletan, pentaerytritol og lignende, såvel som høyere-molekylvekts polyoler.

5 Lavmolekylvektsdiolen som er foretrukket ifølge oppfinnelsen er velkjente i teknikken. De har hydroksyverdier på 200 eller derover, vanligvis innen området 1.500 til 2.000. Slike stoffer inkluderer alifatiske dioler og spesielt alkylpolyoler inneholdende fra 2 til 18 karbonatomer. Eksempler er etylenglykol, 1,4-butandiol, cykloalifatiske
10 dioler slik som 1,2 cykloheksandiol og cykloheksandimetanol. En spesielt foretrukket diol er 1,6 heksandiol.

For å fremstille de lateralstabiliserte polyuretanharpikser som kan benyttes i basisbelegningspreparater ifølge opp-
15 finnelsen blir den ovenfor beskrevne polyesterpolyol omsatt med en blanding av et polyisocyanat, eventuelt en lavmolekylvektsdiol og/eller -triol og en ikke-ionisk stabilisator bestående delvis av en polyeterholdige forbindelse. To generelle syntesetilnærmelser benyttes for å syntetisere
20 polyuretanharpiksene ifølge oppfinnelsen. En første tilnærming er å omsette alle produkter i en kolbe ved bruk av et overskudd av hydroksyekvivalenter når man syntetiserer polyuretanharpiksen (tildekking skjer samtidig med syntese av polyuretanharpiksen). Alternativt kan et overskudd av
25 isocyanat anvendes for å gi et polyuretan-mellomprodukt som så tildekkes med et tildekkingsmiddel som trimetylolpropan, dietanolamin, dioler eller blandinger av dioler, trioler og så videre.

30 Polyesterpolyolen, polyisocyanatet, lavmolekylvektsdiolene og/eller triolene og den ikke-ioniske stabilisator kan omsettes i samme kolbe eller kan omsettes sekvensielt avhengig av de ønskede resultater. Sekvensiell omsetning gir harpikser som er mere ordnet i strukturen. Både polyester-
35 og triolholdige forbindelser kan tjene som kjedeforlengere for å bygge opp polyuretanrygggraden ved reaksjon mellom hydroksylgrupper og isocyanatgrupper. Ytterligere kjedefor-

lengere med minst to aktive hydroksylgrupper (dioler, tioler, aminer eller blandinger av disse funksjonelle grupper) kan tilsettes for å øke kjedelengden eller for å endre de kjemiske karakteristika for polyuretanharpiksen. Et overskudd av polyisocyanatet benyttes fortrinnsvis slik at det kan fremstilles et polyuretanharpiks mellomprodukt med frie isocyanatgrupper i endene. De frie isocyanatgrupper kan så fortrinnsvis dekkles til med trimetylolpropan eller dimetanolamin.

Lavmolekylvektsdiolene/triolene/høyere funksjonsalkoholene som benyttes som en separat komponent ved syntetisering av polyuretanharpiksene ifølge oppfinnelsen inkluderer alkylenglykoler, for eksempel etylenglykol, propylenglykol, butylenglykol og neopentylglykol blant andre. Ytterligere alkylenglykoler inkluderer cykloheksandimetylol og kaprolaktondiol. Eksempler på høyerefunksjonelle alkoholer er trimetylolpropan, trimetyloletan og pentaeritritol.

Det organiske polyisocyanat som omsettes med polyesterpolyolen og lavmolekylvektsdiolen og/eller -triolen som beskrevet er i det vesentlige et hvilket som helst polyisocyanat, det vil si en hver forbindelse som inneholder minst to isocyanatgrupper og er fortrinnsvis et isocyanat, for eksempel hydrokarbondiisocyanater eller substituert hydrokarbon diisocyanater. Mange slike organiske diisocyanater er kjente i teknikken inkludert p-fenylendiisocyanat, bifenyl 4,4'-diisocyanat, toluendiisocyanat, 3,3'-dimetyl-4,4-bifenylendiisocyanat, 1,4-tetrametylen diisocyanat, 1,6-heksametylendiisocyanat, 2,2,4-trimetylheksan-1,6 diisocyanat, metylenbis (fenylisocyanat), 1,5 naftalendiisocyanat, bis (isocyanatetyl fumarat), isoporondiisocyanat (IPDI) og metylen-bis-(4-cykloheksylisocyanat). Det kan også benyttes isocyanat-terminerte addukter av dioler som etylenglykol eller 1,4-butylenglykol. Disse oppnås ved omsetning av mer enn 1 mol av et diisocyanat som de som er nevnt, med 1 mol av en diol for å gi et lengerekjede diisocyanat. Alternativt kan diolen tilsettes sammen med diisocyanatet.

Når diisocyanatene er foretrukket kan andre multifunksjonelle diisocyanater benyttes. Eksempler er 1,2,4-benzen triisocyanat og polymetylenpolyfenyl isocyanat.

5 Det er foretrukket å benytte et alifatisk diisocyanat idet det er funnet at disse gir bedre farvestabilitet i det ferdige belegg. Eksempler er 1,6-heksametylendiisocyanat, 1,4-butylendiisocyanat, metylenbis(4-cykloheksylisocyanat) og isoforondiisocyanat 2,4-toluendiisocyanater er også fore-
10 trukket. Blandinger av diisocyanater kan også anvendes.

Andelene av diisocyanat-, polyester-, diol- og/eller triolkomponent og ikke-ionisk stabilisator eller monofunksjonell polyeter velges for å oppnå et isocyanatterminert
15 polyuretanharpiks-mellomprodukt. Dette kan oppnås ved å benytte et støkiometrisk overskudd av polyisocyanat, det vil si mer enn en isocyanatgruppe pr. nukleofil del (reaktiv med isocyanat) i de andre komponenter. De frie isocyanater som blir tilbake etter omsetningen kan tildekkes med et til-
20 dekningsmiddel, for eksempel trimetylolpropan.

Lengrekjede-polyuretanharpikser kan oppnås ved kjedeforlengelse av polyuretankjeden med diol- og/eller triolholdige forbindelser. I tillegg kan, selv om det ikke er fore-
25 trukket, ytterligere kjedeforlengerforbindelser med minst to aktive hydrogen grupper, for eksempel dioler, ditioler, diaminer, eller forbindelser med en blanding av hydroksyl-, tiol- og aminer, for eksempel alkanolaminer, aminoalkylmerkaptaner og hydroksyalkylmerkaptaner, benyttes. Innenfor
30 rammen oppfinnelsen ansees både primære og sekundære aminer å ha et aktivt hydrogen. Alkanolaminer, for eksempel etanolamin eller dietanolamin, kan benyttes som kjedeforlengere og aller helst benyttes en diol.

35 Eksempler på foretrukne dioler som benyttes som polyuretan-kjedeforlengere er 1,6 heksandiol, cykloheksandimetylol og 1,4-butandiol. Et spesielt foretrukket diol er neopentyl-

glykol. Polyhydroksyforbindelser inneholdende minst tre hydroksylgrupper kan også benyttes som kjedeforlengere; bruken av disse forbindelser gir forgrenede polyuretan-
5 harpikser. For oppfinnelsens formål og hvis det er foretrukket å minimalisere mengden forgrening i polyuretan-
harpiksen, bør disse polyhydroksyforbindelser begrenses til en meget liten komponent i polyuretanfremstillingsblandingen. Disse høyere-funksjonalitets polyhydroksyforbindelser inkluderer for eksempel trimetylolpropan, trimetyloletan,
10 pentaerytritol blant andre forbindelser.

Polyuretanharpiksen kan kjedeforlenges på en hvilken som helst måte ved å benytte disse diol- og triolholdige forbindelser eller alternative forbindelser med minst to
15 aktive hydrogensgrupper. Således kan disse forbindelser settes til blandingen av polyisocyanat, polyester og polyeterholdig forbindelse (ikke-ionisk stabilisator eller monofunksjonell polyeterforbindelse) eller alternativt omsettes på et mellomliggende trinn for å forbinde to frie
20 isocyanatgrupper som er tilstede i terminalendene i polyuretanharpiksmellomproduktet.

De polyeterholdige forbindelser som beskrevet ovenfor er fortrinnsvis mono- eller difunksjonelle polyetere med
25 monofunksjonelle polyetere som foretrukket. De monofunksjonelle polyetere dannes fortrinnsvis fra monoalkoholinitiert polymerisering av etylenoksyd, propylenoksyd og blandinger derav. En polyeterforbindelse bestående av 100% etylenoksydenheter er spesielt foretrukket. I den mest foretrukne utførelsesform omfatter den monofunksjonelle polyeter mellom
30 10 og 25 vekt-% av den ferdige polyuretanharpiks og har en molekylvekt på mellom 1.200 og 3.000.

Det er generelt foretrukket at polyuretanharpiks-mellomprodukt som fremstilles ved omsetning av polyesterharpiksen og
35 blandingen av polyisocyanat-, diol/triolblanding og polyeterholdig forbindelse termineres med frie isocyanatgrupper. For

å oppnå dette benyttes det et overskudd av polyisocyanatforbindelsen. Således vil dioler/trioler, polyeterkomponent og polyesterdiol alle reagere med isocyanatdelene for derved å gi polyuretanharpikser med i det minste noen frie isocyanatgrupper. Selvfølgelig vil molforholdet mellom de andre komponenter justeres i henhold til de ønskede karakteristika for mellomproduktet og sluttpolyuretanharpiksene.

I en spesielt foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen blir en multifunksjonell alkohol, for eksempel trimetylolpropan, benyttet for å terminere reaksjonene (tildekke den frie isocyanatgruppe) på det ønskede stadium (bestemt ved viskositeten og tilstedeværende isocyanatgrupper) for derved også å bidra med resthydroksylgrupper. Spesielt ønskelig for slike formål er aminoalkoholer som etanolamin, dietanolamin og lignende fordi aminogruppene fortrinnsvis reagerer med de tilstedeværende isocyanatgrupper. Disse tildekningsmidler er spesielt foretrukket for bruk i oppmalingsharpiksspektet ifølge oppfinnelsen. Multifunksjonelle alkoholer som etylenglykol, trimetylolpropan og hydroksylterminerte polyestere kan også benyttes på denne måte.

Mens forholdene mellom komponentene polyester, multifunksjonelt isocyanat, dioltriolblanding, polyeterholdige forbindelser og tildekningsmidlet kan varieres, vil fagmannen ha merket seg at mengdene bør velges slik at man unngår geldannelse for derved å produsere et ikke geldannet uretanreaksjonsprodukt inneholdende hydroksylgrupper. Hydrokositallet for sluttpolyuretanreaksjonsproduktet vil være minst 5 og fortrinnsvis mellom 20 og 200.

Mengden polyisocyanat som benyttes i blandingen er fortrinnsvis mellom 10 og 30 vekt-% av reaktantene i blandingen og ligger aller helst mellom 10 og 20% men vil variere avhengig av polyesterens som benyttes og den ønskede molekylvekt for sluttpolyuretanharpiksen. Mengden polyisocyanat vil også variere avhengig av hvorvidt det er ønskelig å ha polyuretan-

mellomproduktet terminert med frie isocyanatgrupper eller med hydroksylgrupper. Der det således er foretrukket å terminere polyuretanharpiks-mellomproduktet med frie isocyanater for tildekking med trimetylolpropan eller dietanolamin, kan det
5 benyttes et overskudd av polyisocyanat. Der polyuretanharpiksmellomproduktet skal termineres med hydroksylgrupper kan et støkiometrisk underskudd av polyisocyanat benyttes.

Polyuretanharpiksene ifølge oppfinnelsen formuleres sammen
10 med andre komponenter til vanddispergerbar basisbeleggpreparater som sprayer eller avsettes elektrostatiske på metall- eller plastsubstrater, for eksempel bilkarroserier. Generelt blir en polyuretanharpiks, formulert som beskrevet ovenfor, blandet med en aminoplastharpiks, et polyisocyanat
15 eller et annet tverrbindingsmiddel, en oppmalingsharpiks, vann, en andel av et organisk oppløsningsmiddel, pigmenter og et rheologikontrollerende middel. Andre midler kan innarbeides, for eksempel forskjellige fyllstoffer, overflateaktive stoffer, myknere, stabilisatorer, fuktemidler,
20 dispergeringsmidler, avskummingsmidler, adhesjonspromotere og katalysatorer i mindre mengder. I en utførelsesform kan en forgrenet kjedepolyesterkomponent også tilsettes til basisbelegg preparatet.

Som antydnet blir en vandig dispersjon av polyuretanharpiksen
25 benyttet som prinsipal eller hovedsakelig bærerharpiks. Generelt omfatter den prinsipale eller den hovedsakelige bærerharpiks mellom 0 og 90 vekt-% av de totale faststoffer som er tilstede i basisbeleggspreparatet. En akseptabel
30 polyuretanharpiks for bruk som prinsipalharpiks er en harpiks fremstilt fra en polyester som er syntetisert fra dimerfett-syre, isoftalsyre og 1,6 heksandiol. Den resulterende polyester omsettes så med et diisocyanat av isoforon, en triol og en polyetermonoalkohol og en diol, for eksempel neopentylglykol. Det resulterende polyuretan-mellomprodukt
35 med frie isocyanatgrupper omsettes så med trimetylolpropan for å tildekke disse grupper.

Polyuretanreaksjonsproduktet som beskrevet ovenfor kan blandes med en aminoplastharpiks eller et polyisocyanat-tverrbindingsmiddel. Aminoplastharpiksen er aldehydkondensasjonsproduktet fra melamin, urea og tilsvarende forbindelser. Produkter oppnådd fra omsetning av formaldehyd med melamin, urea eller benzoguanamin er vanligst og er foretrukket her. Imidlertid kan kondensasjonsprodukter av andre aminer og amider også benyttes, for eksempel aldehydkondensater av triaziner, diaziner, triazoler, guanidiner, guanaminer og alkyl- og arylsubstituerte derivater av slike forbindelser inkludert alkyl- og arylsubstituerte ureaer og alkyl- og arylsubstituerte melaminer. Enkelte eksempler på slike forbindelser er N,N'-dimetylurea, benzourea, dicyandiamid, formoguanamin acetoguanamin, ammelin, 2-kloro-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 6-metyl-2,4-diamino,1,3,5-triazin, 3,5-diamino-triazol, triaminpyrimidin, 2-merkaptio-4,6-diaminopyrimidin, 2,4,6-trietyl triamino-1,3,5-triazin og lignende.

Mens aldehydet som benyttes hyppigst er formaldehyd kan andre tilsvarende kondensasjonsprodukter fremstilles fra andre aldehyder, for eksempel acetaldehyd, krotonaldehyd acrolein, benzaldehyd, furfural og andre.

Aminaldehydkondensasjonsproduktene kan inneholde metylol- eller tilsvarende alkylolgrupper og i de fleste tilfelle er minst en andel av disse alkylolgrupper foretret ved omsetning med en alkohol for å gi harpikser som er oppløselige i organiske oppløsningsmidler. Enhver monohydroksyalkohol kan benyttes for dette formål inkludert slike alkoholer som metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, heksanol, heptanol, såvel som benzyalkohol og aromatisk alkohol, cykliske alkoholer, for eksempel cykloheksanol, monoetere av glykoler slik som "Cellosolves" og "Carbitol", og halogensubstituerte eller andre substituerte alkoholer som 3-klorpropanol.

De foretrukne aminaldehydharpikser er foretret med metanol eller butanol.

Alternativt kan isocyanatholdige forbindelser som de som tidligere er beskrevet, benyttes som tverrbindingsmidler. Når polyisocyanater benyttes utgjør de generelt mellom 1 og 50% av basisbeleggpriparatet. Fortrinnsvis blir et helt blokkert polyisocyanat benyttet som tverrbindingsmiddel.

Ved fremstilling av det blokkerte organiske polyisocyanat kan et hvilket som helst egnet organisk polyisocyanat benyttes.

Eksempler er alifatiske forbindelser som trimetylen, tetrametylen, heksametylen, 1,2-propylen, 1,2-butylen, 2,3-butylen, 1,3-butylen, etylidin og butylidin diisocyanater; cykloalkylenforbindelser som 1,2-cyklopentan, 1,4-cykloheksan og 1,2-cykloheksandiisocyanater, aromatiske forbindelser som fenylen, p-fenylen, 4,4'-difenyl, 1,5-naftalen og 1,4-naftalen-diisocyanater, alifatisk-aromatiske forbindelser som 4,4'-difenylmetan, 2,4- eller 2,6-tolylen eller blandinger derav, 4,4'-soluidin og 1,4-xylylen-diisocyanater; nuklearsubstituerte aromatiske forbindelser som dianisidin-diisocyanat, 4,4'-difenyleter-diisocyanat og klordifenylen-diisocyanat, triisocyanater som trifenylmetan-4,4',4"-triisocyanat, 1,3,5-triisocyanatbenzen og 2,4,6-triisocyanater slik som 4,4'-difenyl-dimetylmetan 2,2', 5,5'-tetraisocyanat; polymeriserte isocyanater som tolylendiisocyanatdimerer og -trimerer og lignende.

En hvilken som helst egnet alifatisk, cykloalifatisk, aromatisk alkylmonoalkohol og fenolisk forbindelse kan benyttes som blokkeringsmiddel ifølge oppfinnelsen, for eksempel lavere alifatiske alkoholer som metyl-, etyl-, kloretyl-, propyl-, butyl-, cykloheksyl-, heptyl-, oktyl og nonylalkohol, 3,3,5-trimetylheksanol og decyl- og laurylalkoholer og lignende, aromatisk-alkylalkoholer som fenylkarbinol, metylfenylkarbinol, etylglykolmonoetyl eter,

etylglykol-monobutyleter og lignende; fenoliske forbindelser som fenol selv, substituerte fenoler der substituentene ikke ugunstig påvirker belegningen. Eksempler er kresol, xylenol, nitrofesol, klorfenol, etylfenol, 1-butylfenol og 2,5-di-t-butyl-4-hydroksytoluen. Mindre mengder høyere molekylvekts, relativt ikke-flyktige monoalkoholer kan også benyttes.

Ytterligere blokkeringsmidler er tertiære hydroksylaminer som dietyletanolamin og oksimer som metyletyl keton oksim, acetonaoksim og cykloheksanonoksim. Bruken av oksimer og fenoler er spesielt brukbare fordi spesifikke polyisocyanater som er blokkert med disse midler avdekkes ved relativt lave temperaturer uten behov for eksternt tilsatte uretandannende katalysatorer som de som beskrives nedenfor.

Organisk polyisocyanat- blokkeringsmiddel-adduktet dannes ved å omsette en tilstrekkelig mengde blokkeringsmiddel med det organiske polyisocyanat for å sikre at ingen frie isocyanat-grupper er tilstede.

En oppmalingsharpiks kan også benyttes i basisbeleggspreparatene ifølge oppfinnelsen. Oppmalingsharpiksen kan bestå av et antall vannoppløselige polyuretanharpikser som kan være forskjellige i kjemisk karakter i forhold til den prinsipale eller hovedbærerharpiksen, for eksempel i en spesiell basisbeleggsformulering kan en terminalstabilisert polyuretanforbindelse benyttes som prinsipalharpiks og en lateralstabilisert polyuretanharpiks som oppmalingsharpiks. Både lateralstabiliserte og terminalstabiliserte ikke-ioniske polyuretanharpikser kan benyttes som oppmalingsharpikser for å formulere maling. Oppmalingsharpiksen kan utgjøre mellom 2 og 25 vekt-% av de totale faststoffer i beleggspreparatet og omfatter fortrinnsvis 5 til 40 vekt-% av basisbeleggspreparatet.

Pigmenter kan innarbeides i basisbeleggspreparatet for å gi de ønskede kosmetiske karakteristika. Dette skjer ved å

blande pigmenter med den ovenfor beskrevne oppmalingsharpiks og i tillegg eventuelt aminoplastharpiks for derved å gi en pigmentpasta. I en foretrukket utførelsesform er metodologien for fremstilling av en pigmentpasta med de ikke-ioniske polyuretanharpikser ifølge oppfinnelsen forenklet sammenlignet med det som benyttes for å fremstille pigmentpasta med anioniske polyuretanharpikser. Ved denne metode blir en ikke-ionisk polyuretanharpiks ganske enkelt blandet med pigmentet. Aminoplast-tverrbindingsmidler kan også tilsettes men en slik tilsetning er ikke foretrukket.

Sluttpigmentpastaen omfatter 3 til 65 vekt-% pigment og 5 til 65 vekt-% lateralterminert, stabilisert polyuretanharpiks og eventuelt opptil 50 vekt-% av et tverrbindingsmiddel.

Ethvert standardpigment som er kjent i teknikken kan benyttes sammen med harpiksene ifølge oppfinnelsen så lenge pigmentene kan formuleres uten å påvirke harpiksens ønskede karakteristika. Spesifikke eksempler på farvestoffer eller pigmenter er uorganiske eller organiske, for eksempel grafitt, sot, sinkkromat, strontiumkromat, bariumkromat, blykromater, blycyamid, titandioksyd, sinkoksyd, kadmiumsulfid, jernoksyd, aluminiumflak, sinksulfid, ftalcyaminkomplekser, naftolrødt, kinakridoner og halogenerte tioindigopigmenter blant andre.

Foretrukne aluminiumflakpigmenter er tilgjengelige kommersielt fra forskjellige kilder. Aluminiumflakpigmentene gir belegget en forbedret "metallisk ferniss". I en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen blir det benyttet standardkvalitet aluminium stabilisert med fosfatester. Andre metallflakpigmenter som for eksempel sølv, kan også benyttes. De metalliske pigmenter kan også blandes med ikke-metalliske pigmenter men disse må omhyggelig velges for ikke å redusere den ønskede "metallic"-virkning. De harpiksholdige dispersjoner av basisbelegget i preparatene dispergeres i deionisert vann. Det er foretrukket at det deioniserte vann har konduktansverdier på mindre enn $13 \mu\Omega^{-1}$ og fortrinnsvis

mindre enn $5\mu\Omega^{-1}$ for å forhindre gassdannelse forårsaket av reaksjonen mellom aluminium og vann. Deionisert vann velges også for å unngå de salter som naturlig forekommer i ledningsvann. Andre oppløsningsmidler kan også benyttes sammen med deionisert vann. Et spesielt foretrukket oppløsningsmiddel er "Butyl Cellosolve" som understøtter blanding, formulering og dispergering av pigment i basisbeleggspreparatet. Andre oppløsningsmidler kan også benyttes, for eksempel lavtkokende mono- og polyhydroksyalkoholer, etere, estere, ketoner og andre organiske stoffer. Det organiske oppløsningsmiddel som utgjør høyst 80% av basisbeleggspreparatet og fortrinnsvis utgjør 10 til 20 vekt-% av dette (inkludert vann), kan velges for å fremme dispergerbarheten av individuelle komponenter i det endelige basisbeleggspreparat (myknerkarakteristika) og på grunn av sine lavflyktighetskarakteristika.

Et rheologikontrollmiddel blir også fortrinnsvis innarbeidet i basisbeleggspreparatet. Rheologikontrollmidlet kontrollerer viskositeten i det resulterende preparat og innarbeides i mengder som forhindrer siging eller renning etter at et basisbelegg er sprøytet på en vertikal overflate som et bilkarosseri. Det direkte resultat av å innarbeide et rheologikontrollmiddel er å tilveiebringe flytkontroll, spraybarhet og tilsvarende. Et annet gunstig resultat ved å tilsette rheologikontrollmidler er å tillate avsetning av et tyngre belegg, også å tillate en mere total dekning av et substrat. Påsprøytete belegg inneholdende disse midler viser også en større orientering av flakpigmentene på det ferdigbelagte substrat. Rheologikontrollmidler som kan benyttes i utførelsesformer ifølge oppfinnelsen er dampede silisiumdioksydforbindelser og bentonittleirer. Foretrukne silisiumdioksydforbindelser er hydrofobe silisiumdioksydforbindelser som for eksempel kommesielt tilgjengelig "Aerosil" R972. Andre rheologikontrollmidler som kan benyttes og i visse basisbeleggspreparater kan være foretrukket, er en syntetisk natriumlitium-magnesium-silikat-hektorittleire. Et eksempel

på en slik leire er den kommersielt tilgjengelige "Laponite" RD. I visse foretrukne utførelsesformer blir rheologikontrollmidler blandet. Rheologikontrollmidler utgjør viss det innarbeides generelt fra 0 til 20 vekt-% av basisbeleggspreparatet og fortrinnsvis mellom 1 og 5% av den endelige basisbeleggssammensetning.

Generelt spiller partikkelstørrelsen for rheologikontrollmidlet en rolle for det totale tixotropiske egenskaper for disse harpikser. Rheologikontrollmidler i utførelsesformer ifølge oppfinnelsen suspenderes i materialet. Det kan foreslås at det suspenderte rheologikontrollmiddel virker i det minste delvis via coulomb- eller elektrostatiske interaksjoner.

Generelt kan partikkelstørrelse være fra mindre enn 0,01 μm til over 200 μm . Disse størrelser kan tilpasses til delvis å utviklet de ønskede rheologiske egenskaper. Under spesielle omstendigheter kan partikkelstørrelsene være fra 1 til 10 μm .

Ytterligere midler kan benyttes, for eksempel overflateaktive midler, fyllstoffer, stabilisatorer, fuktemidler, dispergeringsmidler, adhesjonspromotere og så videre, og disse kan innarbeides i basisbeleggspreparatet. Mens midlene er velkjente i teknikken må mengden som benyttes reguleres omhyggelig for å unngå ugunstig å påvirke belegget og hurtigtørkingsegenskapene.

Den ferdige basisbelegningsblanding justeres til en pH verdi mellom 6 og 8. Viskositeten kan justeres ved å bruke deionisert vann. Ferdige basisbeleggspreparater består av følgende komponenter i de antydde vektforhold.

TABELL IGenerell beskrivelse av en sølv metallic maling

5	<u>Bestanddel</u>	<u>Mengde (vekt-% av fast- stoffer i ferdig basis- beleggspreparat)</u>
	Polyuretanharpiks	20-80%
	Melamin	5-50%
10	Rheologi kontrollmiddel	0-20%
	Pigment inkludert aluminiumflak	0-20%
	Sur katalysator	0-50%

15 Basisbeleggspreparatene som beskrives ovenfor kan påføres på et metall- eller plastsubstrat i ett eller to belegg ved for eksempel å bruke en luftforstøver "Binks" modell 60 spraypistol av kommersiell type eller ved å benytte andre kommersielle sprayanordninger. Basisbeleggspreparatene påsprøytes fortrinnsvis ved et trykk på 3,5-5,6 kg/cm² og en relativ fuktighet på mellom 50 og 90% (optimalt ved 60-80% relativ fuktighet) og en temperatur på 21-32°C.

25 Etter avsetning blir basisbeleggspreparatene flashtørket innen et temperaturområde fra ca. romtemperatur og opptil 63°C. Den foretrukne flashtemperatur er ca. 50°C. Flashbetingelsene som beskrives her resulterer i at ca. 90% av oppløsningsmidlene (vann + organiske stoffer) flashes fra basisbelegget i løpet av kort tid.

30 Etter at det første basisbelegget er avsatt kan et andre basisbelegg avsettes over det første uten tørking (flash off) eller alternativt, kan et klarbelegg avsettes over det flashede basisbelegg. Det er et overraskende resultat av bruken av de ikke-ioniske harpikser ifølge oppfinnelsen at 35 når det benyttes direkte-nyanse- (ikke-metallic) eller metallic-pigmenter, kan et belegg av basisbelegg benyttes for å gi utmerkede kosmetiske karakteristika. Et hvilket som

helst antall klarbeleggspreparater som er kjent i teknikken, kan benyttes. Et hvilket som helst ikke-pigmentert eller annet transparent pigmentert belegningsmiddel er i prinsippet egnet til bruk som toppbelegg. Et typisk toppbeleggspreparat
5 inneholder 30 til 60% filmdannende harpiks og 40 til 70% flyktig organisk oppløsningsmiddel.

Efter at det klare belegg er belagt på basisbeleggssjiktet blir flersjiktbelegget brent for å tverrbinde polymerbæreren og å drive den lille mengde gjenværende vann og organisk
10 oppløsningsmiddel ut fra multisjiktspolymerpreparatet. Et foretrukket brenningstrinn involverer oppvarming av det belagte substrat i et tidsrom på 10 til 60 minutter ved temperaturer mellom 65 og 150°C. Dette trinn herder belegget
15 til en hård, varig film.

Oppfinnelsen skal beskrives ytterligere i forbindelse med eksemplene som følger nedenfor. Disse eksempler vises som illustrasjon av oppfinnelsen. Alle deler og prosentandeler i
20 eksemplene er på vektbasis hvis ikke annet er sagt.

Eksempel 1: Fremstilling av polyesterharpiks A

En polyesterpolyolharpiks fremstilles ved å chargere en
25 reaksjonskolbe utstyrt med fraksjoneringskolonne med 551,9 g eller 15,8% av polyesterharpiksen av isoftalsyre, 1923 g eller 54,9% "Empol 1010" (dimer fettsyre) og 1025,1 g eller 29,3% 1,6-heksandiol og 100 g toluen. Ytterligere toluen kan tilsettes for å fylle fellen. Blandingen ble oppvarmet under
30 nitrogen og kondensasjonsvann ble fjernet. Under denne oppvarming ble det destillert av 235,7 g vann. Oppvarmingen ble fortsatt ved ca. 200°C inntil syretallet er mindre enn eller lik 8. Gjenværende toluen vakuumstrippes så ved 200°C for derved å gi en polyesterharpiks for bruk i polyuretan-
35 harpiksen.

Eksempel 2: Fremstilling av polyester B

En reaksjonsbeholder chargerer med 960,0 g tilsvarende 43,5 vekt-% neopentylglykol, 664,6 g tilsvarende 30,1 vekt-% isoftalsyre, 84,7 g tilsvarende 26,5 vekt-% adipinsyre og 50 g toluen. Blandingen oppvarmes under nitrogen til 240°C inntil man oppnår et syretall på 3,5.

Eksempel 3a: Fremstilling av lateralstabilisert polyuretan harpiksLineær ikke-ionisk PE/PU "hovedharpiks"

Fremstilling av en metoksypolyeterdiol.

En karbovoks-diol fremstilles ved å chargere en kolbe med 4538 g metoksypolyetylglykol 2000 og 1015 g toluen. Blandingen oppvarmes til tilbakeløp for å fjerne vann som er tilstede i karbovoksen. Når alt vann er fjernet blir temperaturen redusert til 50°C og 4,5 g benzoylklorid tilsettes og tillates blanding i 10 minutter. På dette punkt tilsettes 394,7 g toluendiisocyanat til kolben og det hele oppvarmes til 70°C og holdes der inntil det egnede isocyanattall er nådd. Varmen slås av og 249 g dietanolamin settes til kolben. Når eksotermen er avsluttet blir satsen holdt i 10 minutter. Derefter blir en vakuumstripping påbegynt for å fjerne all toluen. Når all toluen er fjernet er diolen klart til bruk ved polyuretanfremstilling.

Fremstilling av en polyuretanharpiks.

En kolbe chargerer med 600 g polyester A (eksempel 1), 100 g karbovoks-diol, 50,2 g neopentylglykol, 249,8 g isofofondiisocyanat og 205 g propylenglykol monometyleteracetat. Blandingen oppvarmes til 125°C og omsettes til en konstant isocyanatverdi. Derefter tilsettes 44,8 g trimetylolpropan og det hele omsettes 1 time ved 125°C. Derefter avkjøles satsen til 110°C og 362,2 g etylenglykol monobutyleter tilsettes. Derefter blir 1632,2 g deionisert vann tilsatt under høy omrøring for derved å gi en dispersjon.

Eksempel 3b: Oppmalingsharpiks - Lateral stabilisert ikke-ionisk PE/PV

Fremstilling av en karbovoks-diol

5 En karbovoks-diol fremstilles ved å chargere en kolbe med 4538 g metoksypolyetylenglykol 2000 og 1015 g toluen. Blandingen oppvarmes til tilbakeløp for å fjerne vann som er tilstede i karbokvoksen. Når alt vann er fjernet blir temperaturen redusert til 50°C og man tilsetter 4,5 benzoyl-
10 klorid og tillater det hele blanding i 10 minutter. På dette punkt settes 394,76 g toluendiisocyanat til kolben og det hele oppvarmes til 70°C og holdes der inntil det egnede isocyanattall er oppnådd. Varmen slås av og 249 g dietanolamin settes til kolben. Når eksotermen er avsluttet blir det
15 hele holdt i 10 minutter. Derefter påbegynnes en vakuumstripping for å fjerne all toluen. Når all toluen er fjernet er diolen ferdig til bruk ved polyuretanfremstilling.

Fremstilling av en polyuretanharpiks

20 En kolbe chargerer med 600 g polyester A (eksempel 1), 100 g karbovoks-diol, 50,2 g neofentylglykol, 249,8 g isofoorondiisocyanat og 205 g propylenglykol-monometyleteracetat. Blandingen oppvarmes til 125°C og omsettes til konstant isocyanattall. Derefter avkjøles det hele til 110°C og det
25 tilsettes 35 g dietanolamin. Derefter tilsettes 1632,2 g deionisert vann under høy omrøring for derved å gi en dispersjon.

Eksempel 4: Fremstilling av et ikke-ionisk hvitt basisbelegg

30

	<u>Pigment</u>	<u>Bærer</u>	<u>100</u>
A) "Laponit"	2		
"Pluriol P900"		2	
"DI H O"			
35 Totalt for A			13,9
B) Melamin "Cymel 303"		31,4	6,53
Butyl "Cellosolve"			1,62

C) Ikke-ionisk uretan-			
dispersjon		33,5	21,7
D) Dampet silisiumdioksyd			
"R-972"	9,5		
Melamin		4,61	
Ikke-ionisk dispersjon		8,74	
Sum			16,2

	<u>Pigment</u>	<u>Bærer</u>	<u>100</u>
E) Hvit oppmalingspasta	100	19,8	38,2
(Eksempel 11)			
F) Oksasolidinblokkert pTSA		2,29	1,91

Del A blandes under høy omrøring i to timer. Del B tilsettes
langsomt under omrøring fulgt av del C.

Del D oppmales separat i en mølle og denne og delene E og F
tilsettes under omrøring. Sluttjusteringer i viskositeten
gjennomføres med deionisert vann. pH verdien i basisbelegget
er 6,0 til 8,0.

P a t e n t k r a v

1.

Ikke-ionisk lateralt stabilisert polyuretanharpiks,
5 k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter reaksjonsproduktet av:

a) en eller flere polyesterpolyoler eventuelt i blanding med en eller flere organiske forbindelser med to eller flere reaktive hydrogenfunksjonaliteter;

10 b) en ikke-ionisk stabilisator fremstilt ved omsetning av:

i) en monofunksjonell polyeter med en enkelt aktiv hydrogenfunksjonalitet med en første polyisocyanatforbindelse for å gi et partielt ende-dekket isocyanat mellomprodukt; og

15 ii) en forbindelse med minst et aktivt aminhydrogen og minst to aktive hydroksylgrupper; og

c) minst en andre isocyanatholdig forbindelse,

d) samt eventuelt et avdekningsmiddel.

20 2.

Harpiks ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den organiske forbindelse med to eller flere reaktive hydrogenfunksjonaliteter i a) er valgt blant dioler og blandinger derav.

25

3.

Harpiks ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at den organiske forbindelse med to eller flere reaktive hydrogenfunksjonaliteter i a) er valgt blant gruppen som
30 omfatter etylenglykol, propylenglykol, butylenglykol, neopentylglykol og 1,6-heksandiol.

4.

Harpiks ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d
35 at den alkoholholdige forbindelse a) utgjør høyst 20 vekt-% av polyuretanharpiksen.

5.

Harpiks ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den andre isocyanatholdige forbindelse c) utgjør 10 til 30 vekt-% av den endelige polyuretanharpiks.

6.

Harpiks ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at polyeteren har en molekylvekt mellom 1200 og 3000.

7.

Beleggprenparat for spraying eller avsetning på metall- eller plastsubstrater, k a r a k t e r i s e r t v e d at det omfatter:

a) en ikke-ionisk lateralt stabilisert polyuretanharpiks omfattende reaksjonsproduktet av:

i) en eller flere polyesterpolyoler, eventuelt i blanding med en eller flere organiske forbindelser med to eller flere reaktive hydrogenfunksjonaliteter;

ii) en ikke-ionisk stabilisator fremstilt ved omsetning av:

1) en monofunksjonell polyeter med en enkelt aktiv hydrogenfunksjonalitet med en første polyisocyanatforbindelse for å gi et partielt endedeckket isocyanat mellom-produkt; og

2) en forbindelse med minst et aktivt aminhydrogen og minst to aktive hydroksylgrupper; og

iii) minst en andre isocyanatholdig forbindelse.

b) et kryssbindingsmiddel;

c) en oppmalingsharpiks; og

d) en pigmentkomponent, samt eventuelt

e) et reologikontrollmiddel, og

f) et avdekningsmiddel.

8.

Preparat ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at polyeteren har en molekylvekt på mellom 1200 og 3000.

9.

Preparat ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d
at den alkoholholdige forbindelse utgjør høyst 20 vekt-% av
polyuretanharpiksen.

5

10.

Preparat ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d
at den andre isocyanatholdige forbindelse a,iii) utgjør 10
til 30 vekt-% av den endelige polyuretanharpiks.

10

11.

Anvendelse av et beleggspreparat som beskrevet i krav 7 i et
flersjiktspreparat som omfatter:

a) et vannbåret basisbeleggspreparat omfattende:

15

i) en ikke-ionisk, lateralt stabilisert polyuretan-
harpiks ifølge krav 1;

ii) et kryssbindingsmiddel;

iii) et pigment; og eventuelt

iv) et reologikontrollmiddel; og

20

v) en oppmalingsharpiks; samt

b) et klart toppbeleggpreparat over basisbeleggpreparatet.

12.

Anvendelse av et beleggspreparat som beskrevet i krav 7 i et
multisjiktspreparat som omfatter:

25

a) et vannbåret basisbeleggspreparat omfattende:

i) en ikke-ionisk, lateralt stabilisert polyuretan-
harpiks ifølge krav 1;

ii) et kryssbindingsmiddel;

30

iii) et rheologikontrollmiddel; og

iv) et pigment; og

b) et klart toppbeleggpreparat over basisbeleggpreparatet.

35