

19



Octrooiraad  
Nederland

11 Publikatienummer: **9201868**

12 A TERINZAGELEGGING

21 Aanvraagnummer: **9201868**

22 Indieningsdatum: **28.10.92**

51 Int.Cl.<sup>5</sup>:  
**C09D 175/04, C08G 18/42,  
C08G 18/79, C09D 5/03**

43 Ter inzage gelegd:  
**16.05.94 I.E. 94/10**

71 Aanvrager(s):  
**DSM N.V. te Heerlen**

72 Uitvinder(s):  
**Wilhelmus Henricus Hubertus Antonius van den  
Elshout te Sittard. Dirk Armand Wim Stanssens  
te Lanaken, België**

74 Gemachtigde:  
**Drs. W.C.R. Hoogstraten c.s.  
Octroobureau DSM  
Postbus 9  
6160 MA Geleen**

54 **Bindmiddelsamenstelling voor poederverven op basis van een hydroxyl functioneel polymeer als bindmiddel en een isocyanaat groepen bevattende verbinding als crosslinker**

57 De uitvinding betreft een bindmiddelsamenstelling voor poederverven op basis van een hydroxylfunctioneel polymeer als bindmiddel en een isocyanaatgroepen bevattende verbinding als crosslinker. Het hydroxylfunctionele polymeer bevat meer dan 80% (ten opzichte van de totale hoeveelheid hydroxylgroepen) secundaire hydroxylgroepen. Als crosslinker wordt een ongeblokkeerd polyisocyanaat, bij voorkeur isoforondiisocyanaatrimereer, toegepast. Als polymeer wordt bij voorkeur een polyester toegepast.

NL A 9201868

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

BINDMIDDELSAMENSTELLING VOOR POEDERVERVEN OP BASIS VAN EEN  
HYDROXYL FUNCTIONEEL POLYMEER ALS BINDMIDDEL EN EEN  
ISOCYANAAT GROEPEN BEVATTENDE VERBINDING ALS CROSSLINKER

De uitvinding betreft een bindmiddelsamenstelling voor poederverven op basis van een hydroxyl functioneel  
5 polymeer als bindmiddel en een isocyanaat groepen bevattende verbinding als crosslinker. De bindmiddelsamenstelling wordt toegepast bij de bereiding van poederverven.

Dergelijke samenstellingen worden beschreven door Tosko Misev in Powder Coatings; Chemistry and Technology,  
10 blz. 56-68 (1991; John Wiley and Sons). Door de hoge reactiviteit van de primaire isocyanaatgroepen moeten de isocyanaatgroepen bevattende verbindingen geblokkeerd worden met bijvoorbeeld caprolactam of methylethylketoxime. Hierdoor wordt de voorreactie tijdens extrusie, bij  
15 temperaturen van bijvoorbeeld 110°C, geminimaliseerd.

Nadelen van dergelijke geblokkeerde systemen zijn enerzijds de ontgassingsproblemen die ontstaan tijdens de uitharding van de coating en anderzijds de relatief hoge uithardingstemperaturen die noodzakelijk zijn tengevolge van  
20 de relatief hoge deblokkeringstemperaturen van het geblokkeerde isocyanaat. Een verder nadeel van de bekende laag moleculaire blokkeringsmiddelen is dat zij vluchtig zijn en vrijkomen als bijproduct van de coatings. Dit resulteert zowel in beperkingen ten aanzien van de laagdikte  
25 van de coating als eventueel in problemen ten gevolge van toxische bijwerkingen van de vrijkomende produkten.

De uitvinding stelt zich ten doel een niet-toxische of niet mutagene bindmiddelsamenstelling te verschaffen die resulteert in een bij relatief lage temperaturen  
30 (bijvoorbeeld 120°C) laag reactief systeem. De verkregen coating moet na uitharding bij temperaturen tussen bijvoorbeeld 140°C en 220°C, gedurende bijvoorbeeld 30 en 5

9201868

minuten, een goede vloeï, een goede slagvastheid, een goede kleur en een goede buitenduurzaamheid bezitten.

5 De uitvinding wordt gekenmerkt doordat het hydroxyl functionele polymeer meer dan 80% (t.o.v. de totale hoeveelheid hydroxylgroepen) secundaire hydroxylgroepen bevat.

Hierdoor wordt een systeem verkregen waarbij de  
10 crosslinker niet geblokkeerd hoeft te worden.

Volgens een verdere voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding zijn nagenoeg alle hydroxylgroepen secundaire hydroxylgroepen.

Geschikte hydroxyl functionele polymeren (waaronder  
15 ook oligomeren worden begrepen) zijn bijvoorbeeld hydroxyl functionele polyesters, hydroxyl functionele polyurethanen, hydroxyalkyl(meth)acrylaatpolymeren en vinylalcohol-acetaatcopolymeren.

Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm van de  
20 uitvinding is het polymeer een polyester.

De hydroxylgroepen bevattende polyesters toegepast in deze uitvinding hebben meestal een hydroxylgetal tussen 5 en 200 mg KOH/gram hars, een molecuulgewicht Mn tussen 1.500 en 10.000 en een glasovergangstemperatuur (Tg) tussen 30°C  
25 en 100°C.

Bij voorkeur ligt het hydroxylgetal tussen 20 en 120.

De secundaire hydroxyl functionele polymeren kunnen verkregen worden door bijvoorbeeld reactie van carboxyl  
30 functionele polymeren met een epoxydegroep bevattende verbinding zoals bijvoorbeeld propyleenoxide, styreenoxide en een monocarbonzuurglycidylester zoals bijvoorbeeld Cardura E10™ (van Shell).

De carboxyl functionele polyester is gebaseerd op  
35 in hoofdzaak aromatische polycarbonzuren, zoals ftaalzuur, isoftaalzuur, tereftaalzuur, pyromellietzuur, trimellietzuur, 3,6-dichloorftaalzuur, tetrachloorftaalzuur, respectievelijk, voor zover verkrijgbaar, de anhydriden, zuurchloriden of lagere alkylesters daarvan. Veelal bestaat

de carbonzuurcomponent voor tenminste uit 50 gew.%, bij voorkeur tenminste 70 mol-%, isoftaalzuur en/of tereftaalzuur.

Als polycarbonzuren kunnen daarnaast cycloalifatische en/of acyclische polycarbonzuren, zoals bijvoorbeeld tetrahydroftaalzuur, hexahydroëndomethyleen-tetrahydroftaalzuur, azeleïnezuur, sebacinezuur, decaan-dicarbonzuur, dimeervetzuur, adipinezuur, barnsteen-10 zuur, maleïnezuur, in hoeveelheden tot ten hoogste 30 mol-%, bij voorkeur tot maximaal 20 mol-%, van het totaal aan carbonzuren worden toegepast. Ook hydroxycarbonzuren en/of eventueel lactonen kunnen worden toegepast, zoals 15 bijvoorbeeld 12-hydroxystearinezuur en epsilon-caprolacton. In ondergeschikte hoeveelheden kunnen ook monocarbonzuren, zoals bijvoorbeeld benzoëzuur, tert.-butylbenzoëzuur, hexahydrobenzoëzuur en verzadigde alifatische monocarbonzuren bij de bereiding worden toegevoegd.

Verder kunnen alifatische diolen, zoals 20 ethyleenglycol, propaan-1,2-diol, propaan-1,3-diol, butaan-1,2-diol, butaan-1,4-diol, butaan-1,3-diol, 2,2-dimethylpropaandiol-1,3 (= neopentylglycol), hexaan-2,5-diol, hexaan-1,6-diol, 2,2-[bis-(4-hydroxy-25 cyclohexyl)]-propaan, 1,4-dimethylolcyclohexaan, diethyleenglycol, dipropyleenglycol en 2,2-bis-[4-(2-hydroxyethoxy)]-fenylpropaan de hydroxypivalinezure ester van neopentylglycol, en kleinere hoeveelheden polyolen, zoals glycerol, hexaantriol, pentaerytritol, sorbitol, 30 trimethylolethaan, trimethylolpropaan en tris-(2-hydroxy)ethylisocyanuraat worden gebruikt. Ook kunnen in plaats van diolen resp. polyolen ook epoxyverbindingen toegepast worden. Bij voorkeur bevat de alcoholcomponent ten minste 50 mol% neopentylglycol en/of 35 propyleenglycol.

De secundaire hydroxyl functionele polymeren kunnen ook verkregen worden door reactie van  $\gamma$ -valerolacton met een primair hydroxyl functioneel polymeer.

Voorts kunnen deze polymeren verkregen worden door

9201868

verestering respectievelijk omestering van zuur-  
gefunctionaliseerde polymeren respectievelijk ester-  
5 functionele polymeren met bijvoorbeeld propaandiol 1,2,  
butaandiol-1,3 en pentaandiol 1,5.

Geschikte hydroxyalkyl(meth)acrylaatpolymeren zijn  
bijvoorbeeld gebaseerd op 2-hydroxypropyl(meth)acrylaat. Als  
comonomeren kunnen deze polymeren andere acrylaatmonomeren,  
10 styreenmonomeren, vinylmonomeren, etheenpropeenmonomeren,  
allylmonomeren en acrylonitrilmonomeren bevatten.

Als basis voor de crosslinker kunnen isocyanaat-  
groepen bevattende verbindingen zoals bijvoorbeeld  
alifatische, cycloalifatische en aromatische di-, tri- en  
15 tetraisocyanaten zoals bijvoorbeeld 1,5-naftaleendi-  
isocyanaat, 4,4'-difenylmethaandiisocyanaat, 4,4'-difenyl-  
dimethylmethaandiisocyanaat, di- en tetraalkyldifenyl-  
methaandiisocyanaat, 4,4'-dibenzyldiisocyanaat,  
1,3-fenyleendiisocyanaat, 1,4-fenyleendiisocyanaat, isomeren  
20 van toluendiisocyanaat, 1-methyl-2,4-diisocyanaatcyclo-  
hexaan, 1,6-diisocyanaat-2,2,4-trimethylhexaan,  
1,6-diisocyanaat-2,4,4-trimethylhexaan en 1-isocyanaat-  
methyl-3-isocyanaat-1,5,5-trimethylcyclohexaan, gechloreerde  
en gebromeerde diisocyanaten, fosforbevattende  
25 diisocyanaten, isoforondiisocyanaat (IPDI),  
4,4'-diisocyanaatfenylperfluorethaan, tetramethoxy-  
1,4'-diisocyanaat, butaan-1,4-diisocyanaat, hexaan-1,5-  
diisocyanaat, hexaan-1,6-diisocyanaat, dicyclohexylmethaan-  
diisocyanaat, cyclohexaan-1,4-diisocyanaat, ethyleendi-  
30 isocyanaat, ftaalzuur-bis-isocyanaatethylester, 1-chloor-  
methylfenyl-2,4-diisocyanaat, 1-broomethylfenyl-2,6-  
diisocyanaat, 3,3-bis-chloormethylether-4,4'-difenyl-  
diisocyanaat, tetramethylxyleendiisocyanaat,  
isocyanaatgroepen bevattende adducten en isocyanuraten van  
35 bovengenoemde diisocyanaten worden toegepast. De  
vluchtigheid kan worden onderdrukt door bijvoorbeeld  
trimeriseren of door reactie met isocyanaatreactieve  
verbindingen.

De toegepaste crosslinkers mogen niet vluchtig zijn

bij de uithardingstemperatuur.

Deze niet-vluchtige diisocyanaten hebben een  
5 functionaliteit  $\geq 2$ .

Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm van de  
uitvinding wordt als crosslinker isoforondiisocyanatrimeer  
(T1890/100™, Chemische Werke Hüls) toegepast.

Hierdoor wordt bereikt dat een niet-toxisch,  
10 ongeblokt en bij 120°C laag reactief systeem wordt  
verkregen.

Een andere geschikte crosslinker is het adduct van  
trimethylolpropan en IPDI.

Geschikte katalysatoren zoals bijvoorbeeld dibutyl-  
15 tindilauraat en tetramethylguanidine worden meestal in  
hoeveelheden tussen 0,05 en 3 gew.% (t.o.v. polymeer en  
crosslinker), bij voorkeur in hoeveelheden tussen 0,1 en 1  
gew.%, toegepast.

De gewichtsverhouding tussen het hydroxylgroepen  
20 polymeer en de crosslinker kan afhankelijk van de gewenste  
toepassing gekozen worden tussen 97:3 en 3:97. Vaak zal de  
verhouding tussen 95:5 en 10:90 liggen, bij voorkeur tussen  
90:10 en 75:25.

Het belang van de hars-crosslinker verhouding en  
25 van de hoeveelheid katalysator wordt nader toegelicht door  
Tosko Misev in Powder Coatings; Chemistry and Technology  
(John Wiley and Sons, 1991) op blz. 174-204.

De reactiecomponenten kunnen bijvoorbeeld bij  
temperaturen van ongeveer 120°C in de extruder worden  
30 gemengd en vervolgens via de gebruikelijke methode tot het  
gewenste product worden verwerkt.

De technologie en bereiding van poedercoatings  
wordt beschreven op blz. 224-226 van Powder Coatings,  
Chemistry and Technology (1991; John Wiley and Sons).

35 Aan het coatingsysteem kunnen additieven zoals  
bijvoorbeeld pigmenten, vulstoffen, vloeimiddelen en  
stabilisatoren worden toegevoegd. Geschikte pigmenten zijn  
bijvoorbeeld anorganische pigmenten zoals titaandioxide,  
zinksulfide, ijzeroxide en chromoxide en organische

9201868

pigmenten zoals azoverbindingen. Geschikte vulstoffen zijn  
bijvoorbeeld metaaloxiden, silicaten, carbonaten en  
5 sulfaten.

Samenstellingen volgens de uitvinding kunnen  
toegepast worden als coatings voor metaal-, hout- en  
kunststofsubstraten. Voorbeelden zijn industriële coatings  
voor algemene doeleinden, deklagen op machinerie en  
10 apparatuur, in het bijzonder coatings op metaal,  
bijvoorbeeld voor blikken, huishoudelijke en andere kleine  
apparaturen, automobielen en dergelijke.

De uitvinding wordt toegelicht aan de hand van de  
volgende niet beperkende voorbeelden.

15

#### Voorbeelden

##### Experiment 1

##### Bereiding secundaire hydroxylgroepen bevattend polyester

20 Een 3 liter reaktorvat, uitgerust met een  
thermometer, een roerder en een destillatie inrichting werd  
gevuld met 26,5 gew.delen trimethylolpropan, 1207,8  
gew.delen tereftaalzuur, 847,1 gew.delen neopentylglycol,  
1,1 gew.delen dibutyltin oxide en 1,1 gew.delen  
25 tris-nonylphenylfosfiet.

Daarna werd onder roeren, terwijl er een lichte  
stikstofstroom over het reactiemengsel werd geleid, de  
temperatuur opgevoerd tot 170°C, waarbij zich water vormde.  
De temperatuur werd geleidelijk verder opgevoerd tot een  
30 maximum van 245°C en het water werd afgedestilleerd. De  
reactie werd voortgezet totdat het zuurgetal van de  
polyester 11,8 mg KOH/g bedroeg.

Vervolgens werden 295,8 gew.delen isoftaalzuur  
toegevoegd en bij een temperatuur van 235°C verder veresterd  
35 tot een zuurgetal van 55,3 mg KOH/gram hars.

Daarna werd gedurende 1 uur onder vacuum verder  
veresterd tot een zuurgetal van 47,7 mg KOH/gram hars,  
waarna het hars tot 140°C werd gekoeld. Vervolgens werden  
445,4 gew.delen monocarbonzuurglycidylester (Cardura E10™)

9201868

in een tijdsbestek van 30 minuten toegevoegd. Na toevoeging werd het hars nog 1 uur op een temperatuur van 150°C

5 gehouden.

Het verkregen hydroxyl functionele polymeer, waarvan nagenoeg alle hydroxylgroepen secundair waren, had de volgende karakteristieken:

- zuurgetal: 0,5 mg KOH/gram hars
- 10 - hydroxylgetal: 40 mg KOH/gram hars
- viscositeit: 55 Pas (Emila; 165°C)
- Tg: 34,5°C

#### Voorbeeld I

- 15 De bereiding van een poedercoating op basis van een secundair hydroxyl functioneel polymeer en isoforondiisocyanatrimereer

510 gewichtsdelen van een polyester volgens Experiment 1 werden in een extruder (Werner & Pfleiderer, 20 ZSK 30) bij 110°C gemengd met 90 gewichtsdelen isoforondiisocyanatrimereer (T 1890/100<sup>TM</sup>; Hüls), met 5 gewichtsdelen vloeimiddel (Resiflow PV 5<sup>TM</sup>, Worlée) en met 4,5 gewichtsdelen benzoïne.

Het extrudaat werd na afkoeling verkleind, 25 verpulverd en gezeefd tot een deeltjesgrootte van 90 µm.

Deze poedercoating vertoonde na uitharding bij 200°C gedurende 10 minuten een goede glans, een zeer goede vloeï, een goed uiterlijk en een zeer goede ØUV.

Hieruit kan worden geconcludeerd dat de toepassing 30 van een ongeblokkeerde isocyanaat groepen bevattende crosslinker in combinatie met een secundaire hydroxylgroepen bevattend polymeer resulteerde in een poedercoating met gewenste eigenschappen.

9201868



C O N C L U S I E S

- 5 1. Bindmiddelsamenstelling voor poederverven op basis van een hydroxyl functioneel polymeer als bindmiddel en een isocyanaat groepen bevattende verbinding als crosslinker met het kenmerk, dat het hydroxyl functionele polymeer meer dan 80% (t.o.v. de totale hoeveelheid
- 10 hydroxylgroepen) secundaire hydroxylgroepen bevat.
2. Samenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat nagenoeg alle hydroxylgroepen secundair zijn.
3. Samenstelling volgens een der conclusies 1-2, met het kenmerk, dat het polymeer een polyester met een
- 15 hydroxylgetal tussen 5 en 200 mg KOH/gram hars, een molekulgewicht tussen 1500 en 10000 en een glasovergangstemperatuur tussen 30°C en 100°C is.
4. Samenstelling volgens een der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat de crosslinker niet geblokkeerd is.
- 20 5. Samenstelling volgens een der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat de crosslinker isoforondiisocyanatrimereer is.
6. De toepassing van een bindmiddelsamenstelling volgens een der conclusies 1-5 bij de bereiding van een
- 25 poederverf.
7. Poederverf op basis van een bindmiddelsamenstelling volgens een der conclusies 1-5.
8. De toepassing van isoforondiisocyanatrimereer als crosslinker bij de bereiding van poederverven.
- 30 9. De toepassing van een poederverf volgens conclusie 7.
10. Geheel of gedeeltelijk bekleed substraat met het kenmerk, dat als bekledingsmateriaal een poederverf volgens conclusie 7 is toegepast.
11. Bindmiddelsamenstelling, toepassing, poederverf en
- 35 substraat zoals in hoofdzaak is beschreven en/of in de voorbeelden nader is toegelicht.

9201868