



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8204205**

Nederland

⑲ NL

- 
- ⑤4 **Polyester en de toepassing daarvan in poederlak.**
- ⑤1 Int.Cl<sup>3</sup>.: C08G 63/18, C09D 5/40, C08L 67/02// C08L 63/02.
- ⑦1 Aanvrager: DSM Resins B.V. te Zwolle.
- ⑦4 Gem.: Dr. H.B. van Leeuwen c.s.  
Octrooibureau DSM  
Postbus 9  
6160 MA Geleen.

- 
- ②1 Aanvraag Nr. 8204205.
- ②2 Ingediend 29 oktober 1982.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ⑥2 --

- 
- ④3 Ter inzage gelegd 16 mei 1984.

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

---

- 1 -

Unilever N.V. te Rotterdam

Korte aanduiding: Polyester en de toepassing daarvan  
in poederlak

Aanvraagster noemt

als uitvinders: E.G. Belder, Dr R. van der Linde en  
J. Schippers, allen te Zwolle

De aanvraag heeft betrekking op een carboxylgroepen-  
bevattende polyester welke in hoofdzaak op een aroma-  
tisch dicarbonzuurmengsel en op een in hoofdzaak ali-  
fatisch diolmengsel gebaseerd is en welke met een tri-  
5 epoxyverbinding als bindmiddel wordt toegepast in  
poederlak. Vooral triglycidylisocyanuraat wordt vaak  
samen met de polyesterhars in poederlakken toegepast.

Carboxylgroepen-bevattende polyesters voor poederlak-  
10 ken zijn reeds uit de stand der techniek bekend en  
deze worden in de praktijk tot bindmiddelen voor  
poederlak in een combinatie van ten minste 7% tri-  
glycidylisocyanuraat (TGIC) en derhalve ten hoogste  
93% polyester verwerkt. Vergelijk Ned. Octrooischrift  
15 No. 159.129, alsmede Ned. terinzagelegging 7604421.

Deze bekende bindmiddelen voor poederlak vertonen in  
het gebruik één of meerdere van de volgende problemen:

- 20 1. Het relatief hoge gehalte aan TGIC vereist een  
polyester met een relatief hoge glasovergangs-  
temperatuur waardoor beperkingen in de formule-  
ringsvrijheid van de polyester ontstaan.
- 25 2. De vloeï van de polyester-epoxy combinatie is  
niet optimaal ("sinaasappelschil-effect").
3. De fysische en soms ook de chemische poeder-  
stabiliteit laat te wensen over, in het bijzon-  
der bij polyesters met een glasovergangstempera-  
tuur beneden 55°C.
- 30 4. De gemoffelde bekledingslaag is soms niet geheel

8204205

water-helder.

De onderhavige uitvinding verschaft nu polyesters en bindmiddelen voor poederlakken welke verbeterd zijn  
5 wat betreft één of meerdere van de voorgaande problemen. De polyesters volgens de uitvinding vertonen een combinatie van karakteristieken, t.w een zuurgetal van 10-26 mg KOH/g, een hydroxylgetal van maximaal 15, bij voorkeur maximaal 5 mg KOH/g, een theoretisch aantal-  
10 gemiddeld mol-gewicht (berekend volgens Patton) van 4.500-12.500 en een glasovergangstemperatuur tussen 40 en 85°C.

Opvallend daarin zijn vooral het relatief hoge mol-  
15 gewicht en het is bepaald verrassend dat ondanks dit hogere mol gewicht een uitstekende vloeï van de poederlak verkregen wordt. Bovendien bevat de polyesterhars door het relatief hoge mol-gewicht relatief weinig laag-moleculair materiaal, waardoor een betere  
20 poeder-stabiliteit ontstaat. Ook de lage ondergrens van het glasovergangstemperatuurstraject valt op. De grotere helderheid in combinatie met de uitstekende vloeï van de lak, die de polyester/epoxybindmiddel-systemen volgens de uitvinding opleveren, maken deze  
25 systemen bijzonder geschikt als top-coat voor auto's.

Bij voorkeur is het zuurgetal van deze polyester(hars) tussen 12 en 24 mg KOH/ gram. Het theoretisch aantal-  
30 gemiddeld mol-gewicht van de polyester bedraagt bij voorkeur 5.500-10.500, terwijl de glasovergangstemperatuur bij voorkeur tussen 50 en 70°C bedraagt. De gemiddelde carboxyl-functionaliteit van de polyester bevindt zich in het traject van 2 tot 3, bij voorkeur  
35 tussen 2,2 en 2,8 en meer in het bijzonder tussen 2,2 en 2,5.

8204205

De volgens de uitvinding verschaft carboxylgroepen-  
bevattende polyesters kunnen op, op zichzelf bekende,  
wijzen in hoofdzaak uit aromatische polycarbonzuren,  
zoals ftaalzuur, isoftaalzuur, tereftaalzuur, benzeen-  
5 1,2,4-tri-carbonzuur, pyromellietzuur, trimesinezuur,  
3,6-dichloor-ftaalzuur, tetrachloorftaalzuur, respec-  
tiefelijk voor zover verkrijgbaar de anhydriden, zuur-  
chloriden of lagere alkyl-esters daarvan, bereid wor-  
den. Bij voorkeur bestaat de carbonzuurcomponent voor  
10 ten minste 50, bij voorkeur voor ten minste 70 mol%,  
uit aromatische dicarbonzuren, in het bijzonder iso-  
ftaalzuur en/of tereftaalzuur. Verder worden vooral  
alifatische diolen, zoals ethyleenglycol, propaan-  
1,2-diol, propaan-1,3-diol, butaan-1,2-diol, butaan-  
15 1,4-diol, 2,2-dimethylpropaandiol-1,3 (neopentylglycol),  
hexaan-2,5-diol, hexaan-1,6-diol, 2,2-[bis-(4-hydroxy-  
cyclohexyl)]-propaan, 1,4-dimethylolcyclohexaan,  
diëthyleenglycol, dipropyleenglycol en 2,2-bis-[4-(2-  
hydroxy-ethoxy)fenyl]-propaan en kleinere hoeveelheden  
20 polyolen, zoals glycerol, hexaantriol, pentaerytritol,  
sorbitol, trimethylolethaan, trimethylolpropaan en tris-  
(2-hydroxyethyl)isocyanuraat gebruikt. Ook kunnen in  
plaats van diolen resp. polyolen epoxyverbindingen toe-  
gepast worden. Bij voorkeur bestaat de alcoholcomponent  
25 voor tenminste 50 mol% uit neopentylglycol en/of  
propyleenglycol.

Als polycarbonzuren kunnen daarnaast cycloalifatische  
en/of acyclische polycarbonzuren, zoals bijvoorbeeld  
30 tetrahydroftaalzuur, hexahydro-endomethyleentetra-  
hydroftaalzuur, azelaïnezuur, sebacinezuur, decaandi-  
carbonzuur, dimeer vetzuur, adipinezuur, barnsteen-  
zuur, maleïnezuur, in hoeveelheden tot ten hoogste 30  
mol-procent, bij voorkeur tot maximaal 20 mol-procent  
35 van het totaal aan carbonzuren worden toegepast. Ook  
hydroxy-carbonzuren en/of eventueel lactonen kunnen  
worden toegepast, b.v. 12-hydroxy-stearinezuur, epsi-

8204205

lon-caprolacton, hydroxypivalinezure ester van neopentylglycol (esterdiol 204). In ondergeschikte hoeveelheden kunnen ook monocarbonzuren, zoals benzoëzuur, tert.-butylbenzoëzuur, hexahydrobenzoëzuur en  
5 verzadigde alifatische monocarbonzuren bij de bereiding worden toegevoegd.

De polyesters worden op, op zichzelf bekende, wijzen door veresteren of omesteren, eventueel in aanwezigheid van gebruikelijke katalysatoren zoals b.v.  
10 dibutyl-tin oxide of tetrabutyl-titanaat bereid, waarbij door een geschikte keuze van stookcondities en van de COOH/OH-verhouding eindprodukten worden verkregen waarvan het zuurgetal tussen ongeveer 10 en 26, bij  
15 voorkeur tussen 12 en 24 mg KOH/g ligt. Deze polyesters hebben nagenoeg geen vrije hydroxylgroepen meer, d.w.z. het hydroxylgetal is kleiner dan 15 en bij voorkeur zelfs kleiner dan 5 mg KOH/g. Om de glasovergangstemperatuur en de viscositeit optimaal in  
20 te stellen, is het gewenst tot 15 mol% van een verbinding met 4 of meer al dan niet met lagere alkylgroepen (methyl of ethyl) gesubstitueerde methyleengroepen toe te passen, b.v. adipinezuur, pentaandiol-1,5 of dipropyleenglycol.

25 Als verknopingsmiddel wordt bij voorkeur triglycidylisocyanuraat of een verwante heterocyclische triepoxyverbinding toegepast. Als zodanig kunnen ook methyl-gesubstitueerd triglycidylisocyanuraat of  
30 1,2,4-triglycidyl-triazolidin-3,5-dion toegepast worden. Bij voorkeur wordt TGIC met een epoxygehalte van ten minste 9,3 equivalent per kg gebruikt.

De hoeveelheid tri-epoxyverbinding, die in combinatie  
35 met de carboxylgroepen-bevattende polyester volgens de uitvinding wordt toegepast, is afhankelijk van het zuurgetal van de polyester en ligt tussen 0,8 en 1,2,

8204205

bij voorkeur tussen 0,9 en 1,1 equivalent epoxy per equivalent carboxyl. In het geval van triglycidylisocyanuraat betekent dit, dat tussen 1,4 en 5,3, bij voorkeur tussen 1,6 en 4,9 gew.% TGIC en derhalve 94,7  
5 tot 98,6, bij voorkeur 95,1 tot 98,4 gew.% polyester wordt toegepast. Het is bepaald verrassend dat bij gebruik van deze geringe hoeveelheden TGIC toch goed uitgeharde bekledingslagen worden verkregen.

10 De polyester en de tri-epoxyverbinding worden homogeen vermengd, bij voorkeur in de smelt, met behulp van een extruder. Als regel worden nog voor het vermengen de gebruikelijke toevoegsels bijgevoegd. Dit betreft  
15 vooral vloeimiddelen, hardingskatalysatoren en eventueel pigmenten en of vulstoffen. Het aldus verkregen mengsel wordt vervolgens gemalen en gezeefd en deze poederlak wordt dan met behulp van een elektrostatische spuitinstallatie opgebracht en daarna gehard in  
20 een moffeloven bij temperaturen tussen 160 en 200°C gedurende 10 tot 30 minuten. De aldus verkregen laklaag vertoont een uitmuntende combinatie van glans, vloeï, helderheid en mechanische eigenschappen, terwijl de poederlak een zeer goede poederstabiliteit heeft, zowel in chemisch als in fysisch opzicht.

25 De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden:

30 A. Bereiding van de polyesterhars

VOORBEELD 1A

Een 3 l reactor vat, uitgerust met een thermometer, een roerder en een destillatie-inrichting, werd gevuld  
35 met de volgende stoffen: 17 g trimethylolpropan, 1475 g tereftaalzuur, 1055 g neopentylglycol, 58 g 1,4-cyclohexaandimethylol, 71 g hexaandiol-1,6 en

29 g adipinezuur.

Daarna werd onder roeren, terwijl er een lichte stik-  
stofstroom over het reactie mengsel werd geleid, de  
5 temperatuur opgevoerd tot 200°C, waarbij zich water  
vormde; de temperatuur werd geleidelijk verder opge-  
voerd tot een maximum van 250°C en het water werd af-  
gedestilleerd. Nadat 453 ml water was opgevangen be-  
droeg het zuurgetal van de ester 13,7 mg KOH/g.

10

Vervolgens werd 355 g isoftaalzuur toegevoegd en ver-  
der veresterd tot zuurgetal 19,8 mg KOH/g. Het laatste  
gedeelte van dit proces werd onder verminderde druk  
uitgevoerd. Het theoretisch aantal-gemiddeld mol-  
15 gewicht (Mn) van de zure polyester bedroeg 6.500, de  
glasovergangstemperatuur 58°C, het hydroxylgetal was  
kleiner dan 5 mg KOH/g, en de viscositeit bedroeg  
700 dPa.s bij 165°C.

20

VOORBEELD 2A- 10A

Analoog aan de procedure beschreven in Voorbeeld 1A  
werden polyesterharsen volgens de uitvinding bereid,  
waarvan de charge-samenstelling, zuurgetal, OH-getal,  
25 viscositeit bij 165°C, glasovergangstemperatuur en  
theoretisch aantal-gemiddeld mol-gewicht in Tabel 1  
zijn vermeld.

B. Bereiding van de poederlak

30

VOORBEELD 1B

576 g van de gegranuleerde polyesterhars uit Voorbeeld  
1A werd droog vermengd met 24 g triglycidylisocyanu-  
35 raat, 300 g titaandioxide (ex Kronos, CL 310), 9 g  
Resiflow PV-5 (een polyacrylaat 66% actief, restant  
waarschijnlijk silica - ex Worlée) en 4,5 g benzoïne,

8204205

en vervolgens in een extrudeerinrichting (merk Buss, type PR 46) gebracht. Het extrudaat werd afgekoeld, gemalen en gezeefd, waarbij de zeeffractie, kleiner dan 90 micrometer, werd opgevangen en gebruikt als poederlak. Deze poederlak werd elektrostatisch op stalen panelen gespoten, die van te voren met trichloorethaan waren ontvet. Hierbij werd gebruik gemaakt van een elektrostatische spuitinrichting van het merk Gema, Type HP 720.

10

De met poederlak bespoten stalen panelen werden in een oven gebracht en gemoffeld bij 200°C gedurende 20 minuten. Daarna werden de panelen op de volgende eigenschappen beoordeeld:

15

- Glans (Gardner 60°): 92 .
- Mechanische eigenschappen:  
(Reverse Impact): groter dan 11 kg/cm<sup>2</sup>  
(= groter dan 160 psi)
- Vloei van de bekledingslaag (visueel): 10
- Poederstabiliteit (28 dagen bij 40°C): goed

20

#### VOORBEELD 2B - 10B

Analoog aan voorbeeld 1B werden poederlakken bereid uitgaande van de polyesterharsen volgens Voorbeeld 2A-10A. De samenstellingen en de testresultaten van deze poederlakken zijn vermeld in Tabel 2.

30

#### VOORBEELD 11B

Uitgaande van polyesterhars 7A werd ook een heldere (ongepigmenteerde) poederlak bereid analoog aan de procedure beschreven voor Voorbeeld 1B, met uitzondering van het feit dat in plaats van Resiflow PV 5, 4,8 g silicon surfactant SR 232 (ex British Petroleum) als vloeimiddel werd toegepast. De hiermee bespoten

35



panelen vertoonden eigenschappen gelijk aan die van Voorbeeld 7B, terwijl de deklaag een uitmuntende helderheid bezat.

TABEL I

Samenstelling en eigenschappen van de polyesters

Samenstelling (g)	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A	9A	10A
tereftaalzuur	1669	1727	1499	1709	1530	1518	1550	1445	1605
neopentylglycol	1030	1004	1040	1065	1029	1002	1017	1013	1079
adipinezuur	71				110	121		29	83
hexaandiol-1,6			63	84				93	84
pentaandiol-1,5							110		
diethyleenglycol		154	372	171	325	341	314	348	113
isoftaalzuur	155								
1,4-cyclohexaan- dimethylol	58		58		54	54	50	57	
ethyleenglycol		99							
trimethylolpropan	17	17	30	30	12	25	19	17	16
12-hydroxystearine- zuur	60	59							21
Eigenschappen									
zuurgetal (mg KOH/g)	19,8	18,0	20,2	20,5	16,4	20,8	19,8	19,6	16,5
$\bar{M}_n$	6500	6500	6500	6500	7000	7000	7500	6500	9000
Hydroxylget. (mg KOH/g)	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Viscositeit	430	720	1100	1300	650	1100	970	610	510
bij 165°C (dPa.s)									
Glas-overgangs- temperatuur (°C)	52	56,5	57,5	58	59,5	58,5	56	54	48,5
Gemiddelde carboxyl- functionaliteit	2,3	2,3	2,5	2,5	2,2	2,5	2,4	2,3	2,4

TABEL 2

Samenstelling en eigenschappen van de poederlakken

Samenstelling (g)	2B	3B	4B	5B	6B	7B	8B	9B	10B
Polyesterhars	576	576	576	576	582	576	576	576	583
TGIC *	24	24	24	24	18	24	24	24	17
Pigment (TiO <sub>2</sub> )	300	300	300	300	300	300	300	300	300
Resiflow PV-5	9	9	9	9	9	9	9	9	9
Benzoïne	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Eigenschappen									
Glans (Gardner 60°)	92	90	91	93	90	95	88	91	92
Mech. eig. ** (kg/cm <sup>2</sup> )	11	11	8	9	11	11	11	11	11
(psi)	160	160	120	130	160	160	160	160	160
Vloei ***	10	9	8	8	9	10	10	10	10
Poederstabiliteit (28 dg., 40°C)	goed	goed	goed	goed	goed	goed	goed	goed	goed

\*) triglycidylisocyanuraat . \*\*) bepaald volgens ASTM D 2794-69

\*\*\*) visueel beoordeeld op een schaal van 1-10, waarbij 1 = zeer slecht  
10 = uitstekend

CONCLUSIES

1. Carboxylgroepen-bevattende polyester gebaseerd op een in hoofdzaak aromatisch dicarbonzuurmengsel en een in hoofdzaak alifatisch diolmengsel, met het kenmerk, dat de polyester de volgende combinatie van eigenschappen heeft: een zuurgetal tussen 10 en 26 mg KOH/g, een hydroxylgetal dat kleiner is dan 15 mg KOH/g, een theoretisch aantal-gemiddeld moleculair gewicht tussen 4.500 en 12.500, alsmede een glasovergangstemperatuur tussen 40 en 85°C.
2. Polyester volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het zuurgetal tussen 12 en 24 mg KOH/g bedraagt.
3. Polyester volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat het hydroxylgetal maximaal 5 mg KOH/g bedraagt.
4. Polyester volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het theoretisch aantal-gemiddeld mol-gewicht tussen 5.500 en 10.500 bedraagt.
5. Polyester volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de glasovergangstemperatuur van de polyester tussen 50 en 70°C bedraagt.
6. Polyester volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de gemiddelde carboxyl-functionaliteit van de polyester tussen 2 en 3, bij voorkeur tussen 2,2 en 2,8 bedraagt.
7. Polyester volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het dicarbonzuurmengsel voor ten minste 50, bij voorkeur ten minste 70 mol.% uit isoftaalzuur en/of tereftaalzuur bestaat.

8204205

8. Polyester volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het alifatisch diolmengsel voor ten minste 50 mol.% uit neopentylglycol en propyleenglycol bestaat.
- 5
9. Polyester volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de polyester een verbinding bevat welke ten minste 4 al dan niet gesubstitueerde methyleengroepen heeft in een hoeveelheid van ten hoogste
- 10 15 mol.%.
10. Poederlak, waarvan het bindmiddel een homogeen mengsel van tri-epoxyverbinding en een carboxylgroepen-bevattende polyester bevat, met het kenmerk,
- 15 dat dit mengsel tussen 1,4 en 5,3 gew.% van een tri-epoxyverbinding, bij voorkeur triglycidylisocyanuraat, en van 94,7 tot 98,6 gew.% van een polyester zoals beschreven in één der voorgaande conclusies bevat.
- 20 11. Poederlak volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat het gewichtspercentage tri-epoxyverbinding van het bindmiddel tussen 1,6 en 4,9 bedraagt.
- 25 12. Poederlak volgens conclusie 10 of 11, met het kenmerk, dat als tri-epoxyverbinding triglycidylisocyanuraat wordt toegepast.
- 30 13. Werkwijze voor het electrostatisch bekleden van een substraat met een poederlak en moffelen van de poederlak, met het kenmerk, dat een poederlak volgens één der conclusies 10 tot en met 12 wordt toegepast.
- 35 14. Geheel of gedeeltelijk bekleed substraat, met het kenmerk, dat men als bekledingsmateriaal een poederlak volgens één der conclusies 10 tot en met 12 toepast.

8204205