



(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) 169847

(13) B

(51) Int Cl⁵ C 09 D 163/00, 5/46

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	855004	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	12.04.85, PCT/GB85/00167
(22) Inng. dag	12.12.85	(85) Videreføringsdag	12.12.85
(24) Løpedag	12.04.85	(30) Prioritet	13.04.84, GB, 8409670
(41) Alm. tilgj.	12.12.85		
(44) Utlegningsdato	04.05.92		

(71) Patentsøker The Dow Chemical Company, 2030 Dow Center, Abbott Road, Midland, MI 48640, US
(72) Oppfinner Brian William Elliott, Edinburgh, Skottland, GB
(74) Fullmektig Dag Dawes, Bryn & Aarflot AS, Oslo

(54) **Benevnelse** Herdbart belegningsmiddel og anvendelse derav ved belegning av et metallsubstrat

(56) **Anførte publikasjoner** BRD(DE) patent nr. 1103325 (C 08 G 45/00), USA (US) patent nr. 4152285 (252-182), 4330644 (C 08 G 59/28).

(57) **Sammendrag** En herdbar bleggblending fremstilles fra to komponenter: (1) en komponent med mer enn en epoksydgruppe (en epoksyharpiks) og (2) en komponent med mer enn en gruppe som er reaktiv med epoksygruppene til komponentene (1) (dvs. en polyhydroksyfenol). Hver komponent (1) eller (2) er reaksjonsproduktet av en forbindelse som inneholder minst en primær eller sekundær amino-gruppe og minst en alifatisk hydroksylgruppe med epoksyharpiks og eventuelt en komponent som er reaktiv med denne. Dette reaksjonsproduktet inneholder endestående alifatiske hydroksylgrupper og epoksygrupper eller grupper som er reaktive med epoksygrupper. Komponentene (1) og (2) er fortrinnsvis normalt faste stoffer og beleggblendingen er en pulverformet beleggblending. Beleggene som fremstilles fra disse pulverbeleggblandinger som inneholder adduktet med både alifatiske -OH og epoksy eller fenoliske -OH-grupper, viser betydelig forbedret feste ved påføring på et metallsubstrat, innbefattende et ubehandlet bløtt ståls substrat, deretter en vanlig epoksyharpiks-pulverbeleggblending.

Foreliggende oppfinnelse vedrører et herdbart belegningsmiddel omfattende en komponent (1) med mer enn én 1,2-epoksygruppe og en komponent (2) med mer enn én gruppe som er reaktiv med epoksy-gruppene i komponent (1), og anvendelse av belegningsmidlet i pulverform ved belegning av et metallsubstrat ved elektrostatisk sprøyteteknikk.

På grunn av deres fysikalske og kjemiske egenskaper såsom stor motstandsstyrke mot kjemiske angrep og god klebeevne til forskjellige substrater, er epoksyharpikser anvendelige ved fremstilling av belegg. Epoksyharpiksene kan påføres fra organiske eller vandige løsninger på en rekke forskjellige substrater eller sprøytes i pulverform på et metallsubstrat ved bruk av elektrostatiske teknikker.

Normalt ved fremstilling av et pulverformig belegg ved bruk av en epoksyharpiks blandes epoksyharpiksen med en herder såsom en forbindelse som inneholder én eller flere reaktive fenoliske hydroksylgrupper som reagerer med epoksygruppene og gir et hardt usmeltelig belegg. For eksempel er et epoksyharpiksbelegg med høy molekylvekt blitt fremstilt in situ på et egnet substrat ved påføring av en blanding av en fast komponent med mer enn én 1,2-epoksygruppe, en fast komponent med mer enn én fenolisk hydroksylgruppe og en egnet katalysator på et substrat og deretter oppvarming av det overtrukne substrat for å bevirke reaksjon mellom den epoksyholdige komponent og den fenoliske hydroksylholdige komponent. Om ønsket kan blandingen også inneholde farvestoffer, pigmenter og strømningskontrollmidler. Den fenoliske -OH-holdige komponent fremstilles ved å omsette et overskudd av en fenolisk forbindelse med mer enn én fenolisk -OH-gruppe med en epoksyforbindelse med mer enn én epoksygruppe.

Selvom heftet til belegget som er fremstilt fra den beskrevne epoksyharpiksblanding på substratet generelt er tilstrekkelig, kunne heftet av det herdede harpiksbelegget på forskjellige metallsubstrater såsom ubehandlede, bløte stålsubstrater forbedres, spesielt når det herdede belegg utsettes for fuktige forhold.

Følgelig tilveiebringer foreliggende oppfinnelse en herdbar beleggblending av den innledningsvis nevnte art som kan anvendes

ved fremstilling av et belegg med forbedret hefte, som er særpreget ved at komponent (2) er et addukt dannet ved omsetning av en epoksyharpiks, en flerverdig fenol og et alifatisk hydroksylholdig amin, hvor minst 1,2 ekvivalenter av den flerverdige fenol er anvendt i forhold til hver ekvivalent av epoksyharpiksen, idet ekvivalenten av epoksyharpiksen er basert på antall epoksygrupper som ikke er omsatt med aminohydrogenene i det alifatiske hydroksylholdige amin, hvilket addukt har terminale alifatiske hydroksylgrupper og terminale fenoliske hydroksylgrupper.

Eventuelt kan beleggblendingen inneholde en katalysator for å påskynde reaksjonen mellom epoksy og fenoliske -OH-grupper og andre tilleggsstoffer såsom pigmenter, farvestoffer eller strømningskontrollmidler.

I en foretrukket utførelsesform er beleggblendingen en pulverformig beleggblending. Fortrinnsvis er begge komponenter (1) og (2) normalt faste materialer, dvs. som er faste ved romtemperatur (f.eks. 20° til 25°C).

Den beskrevne pulverformige beleggblending viser betydelig forbedret hefte ved påføring på et metallsubstrat innbefattet et ubehandlet, bløtt ståls substrat. Selvom den pulverformige beleggblending ifølge foreliggende oppfinnelse er spesielt fordelaktig ved påføring på ståls substrat, er det også egnet for andre metallsubstrater samt substrater av andre materialer innbefattet plast eller glass, som vil motstå temperaturer på minst 100°C.

Den pulverformige beleggblending som fremstilles ved bruk av foreliggende addukt omfatter fortrinnsvis addukter, en fast epoksyharpiks, og eventuelt en katalysator og andre tilsetningsstoffer.

Under fremstillingen av gjenstanden for foreliggende oppfinnelse omsettes et primært eller sekundært amin med en alifatisk -OH-gruppe med en forbindelse som inneholder mer enn én epoksygruppe, og en forbindelse med mer enn én fenolisk -OH-gruppe, som er reaktiv med epoksygruppene til epoksyharpiksen. Alifatiske hydroksylholdige aminer som er egnet for anvendelse her er slike forbindelser som inneholder én eller flere

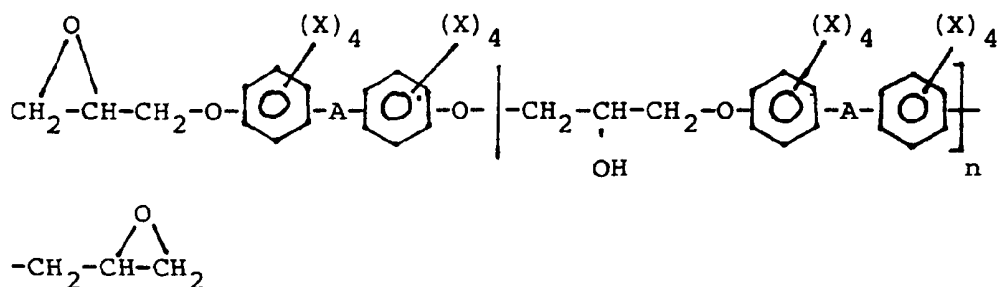
alifatiske hydroksylgrupper. Med uttrykket "alifatiske hydroksylgrupper" menes at oksygenatomet til hydroksylgruppen ikke er direkte festet til en arylsubstituent. For eksempel er hydroksylgruppene til fenol ikke en alifatisk hydroksylgruppe, mens hydroksylgruppen til benzylalkohol anses som alifatisk hydroksylgruppe.

Representative eksempler på alifatiske hydroksylholdige aminer er monoaminene med to alkanolsubstituerte grupper (dialkanolaminer) såsom dietanolamin, dipropanolamin og etanolpropanolamin; monoaminer med en alkanolsubstituent såsom etanolamin og monoaminer med en alkanolsubstituent og en annen substituentgruppe såsom etanoletylamin, metyletanolamin og benzyletanolamin og polyaminer såsom N,N'-dietanol etylen-diamin. Foretrukket blant de alifatiske -OH-holdige aminer er de sekundære monoaminer. Fortrinnsvis er det alifatiske -OH-holdige amin et dialkanol-monoamin, idet dietanolamin er sterkest foretrukket.

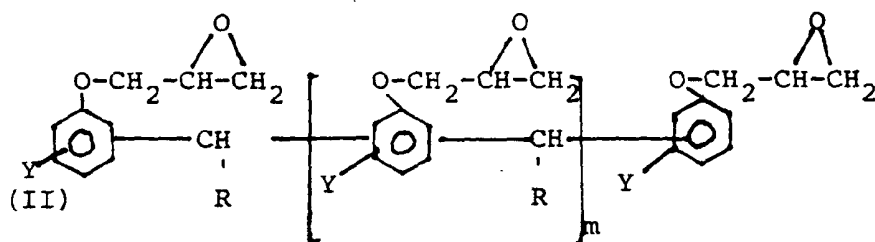
Under fremstillingen av dette addukt er epoksyharpikskomponenten hensiktsmessig en forbindelse som har mer enn en 1,2-epoksygruppe. Generelt er epoksyharpikskomponenten mettet eller umettet alifatisk, cykloalifatisk, aromatisk eller heterocyklisk og kan være substituert med en eller flere ikke-innvirkende substituentter såsom halogenatomer, fosforatomer, hydroksylgrupper og eterrester. Epoksyharpikskomponenten kan være monomer eller polymer.

Illustrerende eksempler på epoksyharpikser som er anvendelige, er beskrevet i The Handbook of Epoxy Resins ved H.L. Lee og K. Neville, publisert i 1967 av McGraw-Hill, New York, i tillegg 4-1, side 4-35 til og med 4-56.

Epoksyharpikser av spesielle interesse under utførelsen av denne utførelsesform er polyglycidyletere av bisfenolforbindelser med den generelle strukturformel:



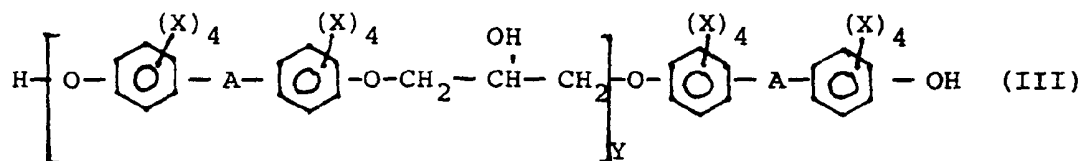
hvor hver A uavhengig er en toverdig hydrokarbongruppe med fra 1 til 8 karbonatomer, -C-, -O-, -S-S-, -S-, -S(O)₂-, -S(O)- eller en kovalent binding; X er uavhengig hydrogen, klor, brom eller en alkylgruppe med 1 til 4 karbonatomer og n har en gjennomsnittsverdi på 0 til 0,5; polyglycidyletere med en novolac harpiks, dvs. fenolaldehydkondensater med formelen:



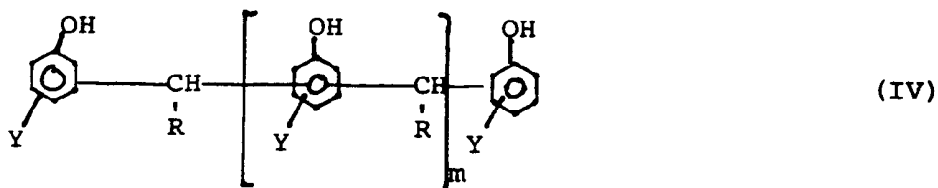
hvor hver R uavhengig er hydrogen eller en alkylrest med fra 1 til 4 karbonatomer, hver Y er uavhengig hydrogen, klor, brom eller en lavere alkylgruppe og m har en gjennomsnittsverdi fra 0 til 10; polyglycidyletere av polyglykol såsom diglycidyleteren av polypropylenglykol og polyglycidyleterene av tris(fenol)metan. Blandinger av en eller flere epoksyharpikser er også egnet for anvendelse her.

Foretrukne epoksyharpikser er polyglycidyleterene av bisfenolforbindelser med formel (I) hvori hver A uavhengig er en toverdig hydrokarbongruppe med fra 1 til 6 karbonatomer, hver X er uavhengig hydrogen eller brom og n har en gjennomsnittsverdi fra 0 til 0,25, og polyglycidyleterene av en novolac harpiks med formel (II) hvori R er hydrogen eller metyl, hver Y er hydrogen eller metyl og m har en gjennomsnittsverdi fra 0 til 3 og blandinger derav. Sterkest foretrukket som epoksyharpiks er den flytende diglycidyleteren av bisfenol A.

Den flerverdige fenolkomponent som med fordel anvendes ved fremstilling av adduktet er et normalt fast materiale og inneholder flerverdige fenoler med den følgende generelle formel:



hvor A og X er som ovenfor definert i beskrivelsen med formel (I) og y har en gjennomsnittsverdi fra 0 til 5, fortrinnsvis fra 0 til 2 og



(i alminnelighet henvist til som en novolacharpiks) hvori R, Y og m er som ovenfor definert under henvisning til formel (II). Blandinger av en eller flere flerverdige fenoler anvendes også hensiktsmessig her.

Fortrinnsvis er den flerverdige fenol en flerverdig fenolisk forbindelse med den generelle strukturformel (III) hvori A er en toverdige hydrokarbonrest med fra 1 til 8 karbonatomer, hver X er hydrogen og n er 0. Sterkest foretrukket blant de flerverdige fenoler er 2,2-(4-hydroksylfenyl)propan, i alminnelighet kalt bisfenol A (BPA).

Ved fremstilling av det alifatiske OH-holdige addukt er andelen av den flerverdige fenol, epoksyharpiks og alifatisk hydroksylholdig aminbestanddel som helst anvendes avhengig av en rekke faktorer som innbefatter de ønskede egenskapene til adduktet, de ønskede egenskapene til den pulverformige belegg-blanding og belegget som fremstilles fra dette og det spesielle alifatiske OH-holdige amin, epoksyharpiks og flerverdige fenol-komponenter som anvendes. Spesielt bestemmes adduktets funksjonalitet (dvs. alifatiske OH-grupper og fenoliske OH- eller epoksygrupper) av relative andeler av det alifatiske OH-holdige amin, flerverdig fenol og epoksyharpikskomponenter som anvendes.

Ved bestemmelse av ekvivalentene av flerverdig fenol og epoksyharpiks som skal anvendes, er det nødvendig å ta i betraktning det faktum at det alifatiske -OH-holdige amin vil reagere med epoksygruppen til epoksyharpiksen og redusere epoksyfunksjonene. Fortrinnsvis anvendes minst 1,5, helst minst 2, ekvivalenter av den flerverdige fenol pr. ekvivalent epoksyharpiks, idet epoksyharpiksekvivalentene er basert på antallet

epoksygrupper som ikke omsettes med aminets aminohydrogener. Den maksimale mengde flerverdig fenol som anvendes ved fremstilling av dette adduktet er generelt avhengig av de ønskede fysikalske egenskaper, idet mindre enn 15, helst mindre enn 10, ekvivalenter flerverdig fenol generelt anvendes pr. ekvivalent epoksyharpiks. Helst anvendes flerverdig fenol i en mengde fra 2 til 5 ekvivalenter for hver ekvivalent anvendt epoksyharpiks.

Det alifatiske -OH-holdige amin anvendes i en slik mengde at det resulterende addukt gjennomsnittlig inneholder minst én fenolisk -OH-gruppe pr. molekyl. Spesifikt kan den reaktive konsentrasjonen av aminet være høyere når det anvendes en epoksyharpiks med et høyt antall funksjonelle epoksygrupper pr. molekyl, f.eks. epoksyharpiks med strukturformel II, enn når en epoksyharpiks med bare to epoksygrupper såsom epoksyharpiksen med formel (I) anvendes.

Ved fremstilling av et addukt med fenoliske -OH og endestående alifatiske -OH-grupper anvendes generelt den alifatiske -OH-holdige aminkomponent i en mengde fra 0,03 til 0,8 ekvivalenter pr. ekvivalent epoksyharpiks. Fortrinnsvis anvendes fra 0,08 til 0,4 ekvivalenter av det alifatiske -OH-holdige amin pr. ekvivalent epoksyharpiks. For formålet med foreliggende oppfinnelse bestemmes en ekvivalent av det alifatiske hydroksylholdige amin med antallet hydrogenatomer som er direkte knyttet til nitrogenatomet i amingruppen som kan reagere med epoksyharpikskomponenten.

Et spesielt foretrukket addukt ifølge foreliggende oppfinnelse som inneholder endestående alifatiske -OH-grupper og fenoliske -OH-grupper fremstilles ved å bruke fra 10 til 55 vekt% av diglycidyleteren av bisfenol A, fra 90 til 35 vekt% bisfenol A og fra 1 til 10 vekt% av det alifatiske hydroksylholdige amin, fortrinnsvis dietanolamin.

Adduktet fremstilles ved å underkaste en blanding av de ønskede mengder av epoksyharpiksen, det alifatiske hydroksylholdige amin og den flerverdige fenol under betingelser som er tilstrekkelige til å omsette epoksygruppene med aminohydrogenene i det alifatiske hydroksylholdige amin og -OH-gruppene til den fenoliske komponent med epoksygruppene. Selv om ingen

katalysator kreves for omsetningen av epoksygruppene med amino-hydrogenet til det alifatiske -OH-holdige amin, inneholder eventuelt reaksjonsblandingen av epoksyharpiksen, alifatisk -OH-holdig amin og flerverdig fenol en katalysator for å fremskynde reaksjonen av epoksygrupper med de fenoliske grupper.

Representative katalysatorer som hensiktsmessig anvendes ved fremstillingen av adduktet er alkalimetallhydroksydene såsom natrium- og kaliumhydroksyd; oniumforbindelsene såsom kvaternære ammoniumsalter, f.eks. tetrametylammoniumhydroksyd eller kvaternære fosfoniumsalter, f.eks. etyltrifenylfosfoniumjodid; og tertiære aminer og fosfiner, f.eks. benzyldimetylamin og tri-fenylfosfin. Blant disse katalysatorer anvendes med størst fordel her de tertiære aminer og oniumforbindelser.

Mengdene katalysator som med fordel anvendes i reaksjonen avhenger av en rekke faktorer innbefattet de ønskede fysikalske og kjemiske egenskapene til adduktet og den pulverformige beleggblanding samt belegget som er fremstilt av dette og reaksjonsbetingelsene som anvendes ved fremstilling av adduktet. Generelt anvendes katalysatoren i en mengde fra 0,005 til 0,5, med fordel fra 0,02 til 0,2 vekt% i forhold til totalvekten av epoksyharpiksen, flerverdig fenol og alifatiske hydroksylholdige komponenter.

Generelt utføres reaksjonen ren, dvs. uten et løsningsmiddel eller annet flytende reaksjonsfortynningsmiddel, ved oppvarming av en blanding av det alifatiske hydroksylholdige amin, epoksyharpiks og flerverdige fenolkomponenter til en tilstrekkelig temperatur til å smelte de faste komponenter og omsette epoksy- og hydroksylgruppene. Selvom temperaturen som helst anvendes ved utførelsen av reaksjonen avhenger av de spesifikke reaktanter og katalysator som brukes generelt, anvendes temperaturer fra 100 til 250°C, fortrinnsvis fra 120 til 210°C ved fremstilling av adduktet.

Etter fremstilling av adduktet, som i alminnelighet er fast ved romtemperatur, blandes det med de andre komponenter for å fremstille den ønskede beleggblanding. Det er generelt ikke nødvendig eller ønskelig å skille adduktet fra alt ikke-omsatt utgangsmateriale før det inntas i beleggblandingen ifølge

oppfinnelsen. Når et addukt med alifatiske hydroksyl- og epoksygrupper fremstilles, blandes det resulterende addukt med en flerverdig fenol, og eventuelt ytterligere mengder epoksyharpiks, herdingskatalysator og andre ønskede tilsetningsstoffer. De foretrukne flerverdige fenoler som skal blandes med adduktet som inneholder alifatiske -OH-grupper og epoksygrupper under fremstillingen av beleggblendingen, er slike som er beskrevet forut i formel (I) og (II). (Skjønt ikke foretrukket, kan et herdemiddel for epoksyharpiksen såsom dicyandiamid anvendes i tillegg til den flerverdige fenol).

Når adduktet har alifatiske hydroksyl- og fenoliske hydroksylgrupper, blandes adduktet alternativt med en epoksyharpiks, fortrinnsvis en fast epoksyharpiks, og eventuelt ytterligere mengder av en flerverdig fenol, herdingskatalysator og ønskede tilsetningsstoffer under dannelse av den ønskede pulverformige beleggblending.

Epoksyharpiksene som med fordel blandes med det alifatiske hydroksyl/fenoliske -OH-holdige addukt inneholder de aromatisk baserte epoksyharpikser med den generelle formel (I) hvori A og X er som beskrevet i forbindelse med formel (I), men n har en gjennomsnittsverdi fra 1,5 til 15, fortrinnsvis 2 til 6, og formel (II) hvori R og Y er de samme som beskrevet i forbindelse med formel (II) og m har en gjennomsnittsverdi fra 1 til 8. Epoksyharpikser fremstilt ved å omsette en alifatisk basert epoksyharpiks med en flerverdig fenol kan også anvendes her og innbefatter reaksjonsproduktet av glycidyleter av alifatiske hydroksylholdige forbindelser og flerverdig fenol. Representative alifatiske hydroksylholdige forbindelser er etylenglykol, propylenglykol, 1,4-butandiol, neopentylglykol, dibromneopentylglykol, diklorneopentylglykol, glycerol det oksyalkylerte derivatet derav såsom oksypropylerte, oksyetylerte, oksybutylerte derivater eller blandinger derav. Andre egnede epoksyharpikser er slike som fremstilles ved å omsette et støkiometrisk overskudd av en epoksyharpiks med mer enn én 1,2-epoksygruppe med en dimer karboksylsyre.

De foretrukne epoksyharpikser er de faste epoksyharpikser med formel (I) hvori hver A uavhengig er en toverdige hydro-

karbongruppe med fra 1 til 6 karbonatomer, hver X er uavhengig hydrogen eller brom, og n har en gjennomsnittverdi fra 2 til 6; epoksyharpikset med formel (II) hvor R er hydrogen eller en alkylgruppe med fra 1 til 4 karbonatomer, Y er hydrogen eller metyl og n har en gjennomsnittsverdi fra 1 til 8, og blandinger derav.

Ved fremstilling av en beleggblanding avhenger forholdet av de forskjellige komponenter av den ønskede molekylvekt og andre ønskede egenskaper i belegget som er fremstilt fra pulverbeleggblandingen, og de enkelte komponenter som anvendes, f.eks. epoksyekvivalentvekten og fenolisk hydroksylekvivalentvekt av de forskjellige komponenter.

Ved fremstilling av en pulverformig beleggblanding fra et addukt inneholdende både alifatiske og fenoliske -OH-grupper, anvendes fortrinnsvis det alifatiske hydroksyl/fenolisk hydroksylholdige addukt og epoksyharpiks i slike mengder at pulverbeleggblandingen inneholder fra 45 til 95, fortrinnsvis fra 60 til 90 vekt% av epoksyharpiksen og fra 55 til 5, fortrinnsvis fra 40 til 10 vekt% av adduktet som inneholder de alifatiske og fenoliske hydroksylgrupper, idet vektandelen er basert på totalvekten til den faste epoksyharpiks og adduktet (innbefattet alle ikke-omsatte utgangsmaterialer som kan foreligge).

Eventuelt omfatter den pulverformige beleggblanding videre en katalysator og andre tilsetninger. Egnede katalysatorer som anvendes i pulverbeleggblandingen er slike som er istand til å påvirke reaksjonen mellom epoksygruppen til epoksyharpiksen og de fenoliske hydroksylgruppene til adduktet. Disse innbefatter oniumforbindelser såsom fosfonium og kvarternære ammoniumsalter av organiske og uorganiske syrer, imidazoler, imidazoliner og tertiære aminer og fosfiner.

Blant disse katalysatorer er foretrukne katalysatorer slike katalysatorer som er faste ved romtemperatur og innbefatter imidazolene såsom 2-styrylimidazol, 1-benzyl-2-metylimidazol, 2-metylimidazol, 2-butyylimidazol og blandinger derav; de faste fosfiner såsom trifenyfosfin og fosfoniumsalter av en syre, syreester eller ester.

Katalysatorene anvendes generelt i mengder fra 0,001 til 10, fortrinnsvis fra 0,05 til 5 vekt% i forhold til den samlede vekt av adduktet, og andre komponenter som inneholder epoksy- eller fenoliske -OH-grupper.

Beleggblendingen kan eventuelt inneholde slike tilsetningsstoffer som pigmenter, fyllmidler, farvestoffer og strømningskontrollmidler. Tilsetningsstoffer som gjerne anvendes i fremstilling av en epoksyharpiks, beleggblending og deres virkninger på beleggblendingen og belegget som er fremstilt fra disse er velkjente innen området og det vises til dette for formålet med foreliggende oppfinnelse.

Ved fremstillingen av pulverbeleggblendingen smeltes de forskjellige reaktive komponenter (dvs. adduktet og den faste epoksyharpiks eller flerverdige fenolkomponent) og katalysatoren og andre ytterligere hjelpestoffer blandes, fortrinnsvis homogent, med den smeltede blanding. Fortrinnsvis utføres blandingen i en ekstruder ved betingelser som er tilstrekkelig til å blande katalysatoren og andre tilsetningsstoffer grundig gjennom smelten til å oppnå den ønskede homogenitet. Den smeltede pulverformige beleggblending avkjøles så og flakes og/eller males til en fast blanding av partikler med den ønskede størrelse.

Så snart den er dannet, føres beleggblendingen på substratet som overdekkes med vanlige teknikker. For eksempel ved overtrekning av metaller med en pulverformig beleggblending påføres den pulverformige beleggblending gjerne med elektrostatiske sprøyteteknikker. Ved overtrekning av enten metall eller ikke-metalliske substrater kan den pulverholdige blanding alternativt overføres ved sintring av pulverbelegget fra et fluidisert sjikt på et oppvarmet substrat eller fra vandig suspensjon av det pulverformige belegg.

Så snart det er overtrukket med det pulverformige belegg, utsettes de overtrukne substrater for temperaturer som er tilstrekkelig til at epoksygruppene reagerer med de fenoliske hydroksylgrupper og til å smelte belegget. Selvom temperaturen som helst anvendes for en slik reaksjon avhenger av den spesifikke epoksyholdige komponent og fenoliske hydroksylholdige

komponent, ligger temperaturen med fordel mellom 100°C og 350°C . Helst er herdetemperaturen fra 120°C til 300°C .

Den spesielle herdetiden som anvendes avhenger av temperaturen og massen av det overtrukne substrat. For eksempel vil et tynt metallisk substrat som utsettes for en temperatur på 300°C bare kreve noen få sekunder for å bevirke og avslutte herdingsreaksjonen, mens en tykkere metalldeel såsom et billegeme, når det utsettes for en temperatur på 100°C , vil kreve opptil 60 minutter for å oppnå denne herdereaksjonen. Generelt vil herding ved slike temperaturer ta mellom 10 sekunder og 60 minutter og mer typisk fra 10 sekunder til 30 minutter.

De følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen. I eksemplene er alle deler og prosentdelar angitt med vekt med mindre annet er spesifisert.

Eksempel 1

Til et glasskar av passe størrelse utstyrt med rører, varmekappe, temperaturkontrollanordninger og nitrogenspyling satte man 37,9 deler av en kjøpt diglycidyleter av bisfenol A (0,203 ekvivalenter), 53,1 deler bisfenol A (0,465 ekvivalenter) og 5 deler dietanolamin (0,048 ekvivalenter). Denne reaksjonsblandingen ble oppvarmet til 90°C . Da reaksjonsblandingen hadde nådd denne temperaturen, ble 0,028 deler av en 70% løsning av elyltrifenylfosfoniumacetat eddiksye kompleks i metanol tilsatt. Reaksjonsblandingen ble deretter oppvarmet til 150°C og fikk forløpe eksotermt. Reaksjonen fikk forløpe ytterligere 90 minutter for å sikre at epoksydinnholdet i reaksjonsproduktet var mindre enn 0,5%. På dette tidspunkt ble reaksjonsblandingen avkjølt til mindre enn 140°C . Deretter ble 2 deler 2-metylimidazol og 2 deler av et strømningskontrollmiddel blandet inn i reaksjonsproduktet. Det ble så avkjølt til romtemperatur og formet til flak. Flakmaterialet omfattet et alifatisk hydroksyl/fenolisk hydroksylholdig addukt hovedsakelig fritt for epoksygrupper.

En pulverformig beleggblending ble fremstilt ved å koekstrudere en blanding av 17,5 deler av det således fremstilte addukt med 42,5 deler av en fast epoksyharpiks med den

generelle strukturformel (I) hvori X er hydrogen, A er $C(CH_3)_2$ og epoksyekvivalentvekten 613, 39,5 deler titandioksydpigment og 0,5 deler av et strømningsmodifiseringsmiddel. Den resulterende blanding ble formet til flak, malt og siktet.

Eksempel 2

Et alifatisk hydroksyl/fenolisk hydroksylholdig addukt ble fremstilt på samme måte som i eksempel 1, unntatt at en del dietanolamin (0,01 ekvivalent), 39,6 deler av en kjøpt diglycidyleter av bisfenol A (0,212 ekvivalenter) og 55,4 deler bisfenol A (0,486 ekvivalenter) ble anvendt. En pulverformig beleggblanding ble så fremstilt med en identisk sammensetning med den pulverformige beleggblanding fra eksempel 1, unntatt at den inneholdt 21,3 deler av det resulterende addukt og 38,7 deler av den faste epoksyharpiks.

Eksempel 3

Et alifatisk hydroksyl/fenolisk hydroksylholdig addukt ble fremstilt på samme måte som i eksempel 1, unntatt at 10 deler dietanolamin (0,095 ekvivalenter), 35,8 deler av en kjøpt diglycidyleter av bisfenol A (0,19 ekvivalenter) og 50,2 deler bisfenol A (0,44 ekvivalenter) ble anvendt. En pulverformig beleggblanding ble så fremstilt med samme sammensetning som pulverbeleggblandingen i eksempel 1, unntatt at den inneholdt 19 deler av det resulterende reaksjonsprodukt og 41 deler av den faste epoksyharpiks.

Sammenligningseksempel A

En pulverformig beleggblanding fremstilles ved å koekstrudere en blanding av 44 deler diglycidyleter handelsvare identisk med den som anvendes i eksempel 1, 16 deler av en polyhydroksyherder identisk med den som anvendes i eksempel 3 (innbefattende imidazolkatalysator og strømningsmodifiseringsmiddel), 39,5 deler titandioksyd og 0,5 deler strømningsmodifiseringsmiddel.

En rekke belagte paneler ble fremstilt fra hver av pulverbeleggblandingene ved å påføre pulverbeleggblandingen fra eksempel 1 til 3 og sammenligningseksempel A til en rekke

grundig avfattede bløtstålpaneler (stålqualität: ST12.03) ved bruk av en sprøytepistol og vanlige elektrostatisk teknikk. De pulverbelagte paneler ble oppvarmet til 160°C inntil det herdede belegg kunne motstå 18,1 J direkte og reverst slag ifølge ASTM prøvemethode kalt G14. Tidene som krevdes for å oppnå tilstrekkelig herding av belegget til å motstå slike slag var betydelig mindre ved bruk av beleggblendingene fra eksempel 1 og 2 (8 minutter for blandingen fra eksempel 1, 9 minutter for belegget fra eksempel 2) enn med beleggblendingen fra sammenligningseksempel A (11 minutter herdetid). Beleggblendingen fra eksempel 3 krevde også 11 minutter for tilstrekkelig herding.

Belegget på de oppvarmede paneler ble prøvet ved å neddykke den nedre 2/3 av et panel i ionefritt vann holdt ved 90°C i 20 timer. Festet av belegget til hver av panelene ble målt umiddelbart etter at dette panelet var fjernet fra vannet og også 3 timer etter fjerning. Festet prøves ved å skrape et kors på panelflaten ved bruk av en skarp kniv og deretter prøve å skrelle belegget fra panelet ved midten av korset. Prøvingen av panelene som var eldet i 20 timer viste at beleggene som var fremstilt fra pulverbeleggblendingene ifølge foreliggende oppfinnelse ikke hadde noe festetap umiddelbart etter prøving og etter de tre timers rekreasjonstid mens panelet belagt med blandingen fra sammenligningseksempel A viste fullstendig tap av festet både umiddelbart og tre timer etter fjerning fra vannet.

I tillegg ble et fosfatert stålpanel belagt med pulverbeleggblendingen fra eksempel 1. Av sammenligningsgrunner ble et annet stålpanel belagt med beleggblendingen fra sammenligningseksempel A. Begge paneler ble utsatt for 36 dagers neddykking i ionefritt vann holdt ved 90°C. Festet av belegget til det fosfaterte stål ble så målt ved de ovenfor beskrevne teknikk. Det var ikke noe tap av feste av beleggblending fra eksempel 1 etter 36 dagers neddykking, hverken umiddelbart etter fjerning fra vannet eller etter en tre timers rekonvalesensperiode. Beleggblendingen fra sammenligningseksempel A viste fullstendig tap av feste etter 36 dagers neddykking, både umiddelbart etter fjerning og etter tre timers rekonvalesenstid.

P a t e n t k r a v

1. Herdbart belegningsmiddel omfattende
 - (1) en komponent med mer enn én 1,2-epoksygruppe og
 - (2) en komponent med mer enn én gruppe som er reaktiv med epoksygruppene i komponent (1),k a r a k t e r i s e r t v e d at komponent (2) er et addukt dannet ved omsetning av en epoksyharpiks, en flerverdig fenol og et alifatisk hydroksylholdig amin, hvor minst 1,2 ekvivalenter av den flerverdige fenol er anvendt i forhold til hver ekvivalent av epoksyharpiksen, idet ekvivalenten av epoksyharpiksen er basert på antall epoksygrupper som ikke er omsatt med aminohydrogenene i det alifatiske hydroksylholdige amin, hvilket addukt har terminale alifatiske hydroksylgrupper og terminale fenoliske hydroksylgrupper.
2. Blanding ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at komponent (2) er fremstilt ved å anvende fra 0,03 til 0,8 ekvivalenter av det alifatiske hydroksylholdige amin for hver ekvivalent av epoksyharpiksen.
3. Blanding ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at komponent (1) er reaksjonsproduktet av en epoksyharpiks, en flerverdig fenol og et alifatisk hydroksylholdig amin.
4. Blanding ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at komponent (1) er fremstilt ved å anvende fra 0,4 til 0,9 ekvivalenter av den flerverdige fenol og fra 0,002 til 0,2 ekvivalenter av det alifatiske hydroksylholdige amin for hver ekvivalent av epoksyharpiksen.
5. Anvendelse av belegningsmiddelet ifølge krav 1 - 4 i pulverform ved belegning av et metallsubstrat ved elektrostatiske sprøyteteknikk.