

Даний винахід стосується використання жирних кислот та їх похідних для виготовлення термічно стабілізованих покриттів. У процедурі нанесення покриття згідно з даним винаходом кількість летючих органічних розчинників у композиції покриття може бути суттєво зменшена зі зниженням собівартості й покращенням властивостей щодо оточуючого середовища. Жирна кислота чи її похідна діють як реагуючий розчинник; спочатку як розчинник шляхом зменшення в'язкості і надаючи покриттю можливість бути нанесеним на основу у вигляді рідини. Потім розчинник вводиться у кінцеву плівку покриття шляхом хімічної реакції між карбоксильною чи алкільною групою розчинника і відповідними групами полімеру. Для корегування механічних властивостей покриття також може бути використана похідна жирної кислоти, тобто вона може бути введена у термореактивне покриття в якості пластифікатора. Винахід також стосується композицій покриття, які містять жирні кислоти або їх похідні, а також основ з покриттями, отриманими шляхом термічної стабілізації таких композицій покриття.

Термічно стабілізовані покриття все більше використовують у промисловості, зокрема у швидко зростаючій області попереднього покриття металевих листів. Сталеві рулони покривають одним або більше покриваючими шарами і продають як металеві листи з попередньо нанесеним покриттям у будівництві, OEM (виробникам оригінального устаткування) і в транспортній промисловості. Один шар системи покриття часто являє собою термічно стабілізоване органічне покриття, яке наносять з допомогою валиків. Зазвичай покриття наносять у вигляді рідини з утворенням вологої плівки, яку потім термічно стабілізують у конвекційній печі. Одним з головних недоліків цього способу є те, що для зменшення в'язкості покриття, аби його можна було нанести на рулон, потрібна велика кількість органічних розчинників. Потім, під час висушування, розчинник випарюють, а випари, аби уникнути розповсюдження розчинника, спалюють. Використання розчинника є не тільки проблемою оточуючого середовища, але також значно підвищує собівартість покриття, бо треба дбати про багато тих чи інших речей. Можна було б отримати суттєве покращення, якщо б замість цього розчинник міг входити в кінцеве сухе покриття; Такі саме, як і вище, аргументи можна застосувати до інших термічно стабілізованих органічних покриттів, де розчинники використовують для корегування в'язкості.

Можна таким чином визначити вимоги до реагуючого розчинника:

- Добра розчинність запланованої полімерної системи.
- Низка в'язкість.
- Низка летючість.
- Розчинник повинен мати реагуючу групу, яка б дозволяла вводити його в суху плівку.
- Реагуючий розчинник повинен вступати в реакцію при запланованих умовах стабілізації (температура, атмосфера, швидкість стабілізації і т.д.).
- Реагуючий розчинник не повинен змінювати невідповідним чином фізичних властивостей покриття для запланованого застосування.

Однією з груп мономерів/молекул, що мають тривалу історію застосування в якості органічних покриттів є рослинні масла та їх похідні (Derksen та інші). Ці мономери традиційно використовують при виготовленні повітряно висушуваних покриттів, коли ненасичені зв'язки в жирних кислотах реагують через реакцію окислення з утворенням термореактивної сітки. Прикладами таких повітряно висушуваних систем є покриття з масла льону і висушені на повітрі алкідні полімери. Інші системи жирних кислот базуються на інших функціональних групах, таких як гідроксильні групи в касторовому маслі.

Використання ефірів жирних кислот у якості реагуючих розчинників з метою зменшення чи повної заміни в покриттях летючих органічних розчинників раніше було описано в багатьох патентних застосуваннях.

У патентах EP 685543 DE 3803141, DE 3701410 в якості реагуючих розчинників використовують ненасичені жирні кислоти і різноманітні спирти. У патентах DE 4129528 і EP 357128 реагуючі розчинники складаються з ефірів жирних кислот різних спиртів ненасичених алкільних ефірів.

Патенти EP 305007 і EP 305006 використовують в якості реагуючого розчинника ефір, що складається з двох частин - ненасиченої жирної кислоти і ненасиченого спирту. Патент GB 2190672 використовує реагуючий розчинник, що складається з комбінації ненасичених жирних кислот з ненасиченими аліловими високомолекулярними спиртами в ефірі. Хоча ці патенти заявляють використання реагуючих розчинників у множині зв'язуючих і полімерних систем, у всіх цих випадках введення реагуючого розчинника досягається через реакцію ненасичених зв'язків у розчиннику із зв'язуючою речовиною і молекулами розчинника. Цю реакцію стабілізації зазвичай проводять шляхом повітряної сушки.

У патентах DE 19533168 і US 4,877,838 реагуючі розчинники складаються з ефірів, які містять реагуючі епоксидні групи або в жирній кислоті, або в спиртовій складовій. У цих випадках реакція розчинника із системою покриття являє собою реакцію розриву кільця між розчинником і реагуючими гідроксильними групами у полімері та розчиннику.

У патенті US 4,477,534 полімер містить ефіри ненасиченої жирної кислоти і реагуючий розчинник в осушеному повітрям вініловому оксазоліновому ефірі. У повітрі розчинник реагує з ненасиченими зв'язками в полімері.

У деяких патентах, що зв'язані з термічною стабілізацією покриттів, також повідомлялося про похідні жирних кислот. У патенті JP 09137078 заявляють фарби, які можна стабілізувати нагрівом чи світлом і основу яких складають ефіри ненасичених сполучених жирних кислот і багатоатомні спирти. Стабілізація відбувається шляхом реакції груп ненасичених жирних кислот.

Аналогічно в патенті BE 805300 описано використання у зв'язуючій речовині груп ненасиченої жирної кислоти. Стабілізація проходить при підвищеній температурі завдяки реакції між ненасиченими жирними кислотами.

Деякі винахідники повідомляють про використання в системах теплової стабілізації ефірів жирних кислот в епоксидних полімерах. Патент JP 08325509 для отримання придатного для металів покриття використовує термореактивний, водно-дисперсійний епоксидний полімер, що містить жирні кислоти і Р-зв'язані гідроксильні групи. Патент JP 63248869 використовує епоксидний полімер, отриманий шляхом взаємодії епоксидних полімерів з жирними кислотами. Цей полімер є придатним для друку на металах. В обох цих патентах жирна кислота вводиться у полімер перед нанесенням на поверхню. Стабілізація відбувається шляхом радикальної полімеризації ненасичених форполімерів у полімері і отвердителів, що містять аміни. Патент US 4,962,179 повідомляє про інший підхід з використанням епоксидно модифікованої жирної кислоти у формі епоксидно модифікованих рослинних масел.

Покриття стабілізується при нагріванні шляхом реакції між епоксидною групою жирної кислоти і амінами в складі покриття.

У патенті DD 257442 вміст розчинника в покритті зменшують шляхом модифікації алкідної зв'язуючої речовини похідною діциклопентадієнового ефіру жирної кислоти. У патенті US 4,100,046 для отримання зв'язуючої речовини, що може термічно стабілізуватися, до жирної кислоти додають циклоалкенілову групу. В обох цих патентах жирну кислоту вводять у полімер до нанесення і не використовують в системі як розчинник. Реакція стабілізації відбувається як реакція ненасичених циклоалкенілових груп.

У патенті JP 20000212483 до водної фарби додають поліглицериновий ефір жирної кислоти.

Ефір на зменшує в'язкості (тобто діє як розчинник) або бере участь у стабілізації покриття.

Ефіри жирних кислот використовували також у термічно стабілізованих порошкових покриттях. У патенті NL 1009254 ефір ненасиченої жирної кислоти використовують для покращення після стабілізації адгезійних властивостей та вигляду покриття. У патенті JP 06345822 полімер із фтористого порошку містить ефіри жирної кислоти і ненасиченого вінілового спирту. У жодному з цих прикладів ефір жирної кислоти не діє в якості розчинника оскільки покриття є твердими, а не рідкими.

Ці приклади демонструють необхідність знаходження шляхів скорочення застосування розчинників при виготовленні покриттів. Вони також виявляють великий інтерес до ефірів жирних кислот у якості складових фарбових композицій. Коли в якості реагуючого компоненту композиції використовують жирні кислоти, то вони являються або ненасиченими сполуками, здатними до стабілізації повітрям, або - епоксидами, що вступають у реакцію з іншими компонентами композиції.

Мета винаходу полягає в тому, щоб замінити чи принаймні значно скоротити випаровування розчинників при термічній стабілізації рідких покриттів шляхом застосування в якості реагуючого розчинника жирної кислоти або похідної від жирної кислоти.

Даний винахід використовує у вище описаних системах суттєво відмінні реакції, де похідні жирних кислот застосовують як реагуючі розчинники.

Даний винахід описує використання в якості активного елементу, при взаємодії розчинника з сіткою, карбоксильної чи акильної групи ефіру жирної кислоти або його похідної. Похідна жирної кислоти являє собою переважно амід, ангідрид чи ефір, зокрема алкільний ефір жирної кислоти. Карбоксильна чи акильна група хімічно реагує з полімером покриття з утворенням інтегрованої частини сухої плівки. Хімічні реакції з участю карбоксильної кислоти або ефіру на її основі дуже підходять для термічно активованої стабілізації, і при високих температурах можна отримати високі швидкості реакції.

Використання жирних кислот у покриттях має довгу історію, а введення їх у покриваючі полімери шляхом естерифікації (утворення складного ефіру)/транс-естерифікації добре задокументовано. Однак, ці реакції завжди реалізуються під час синтезу полімеру у хімічних реакторах. Даний винахід використовує аналогічну реакцію з тією тільки різницею, що ця реакція здійснюється після того, як композиційне покриття у вигляді тонкої плівки нанесено на основу. Це дозволяє використовувати похідні жирних кислот у якості знижувача в'язкості в композиції покриття, зменшуючи завдяки цьому потребу у звичайних розчинниках.

Усі описані вище винаходи, що застосовують в якості реагуючих розчинників похідні жирних кислот, використовують інші функціональні групи та механізми висушування, ніж реакції, представлені в даному винаході.

Найбільш загальний шлях полягає в застосуванні ненасичених жирних кислот, що реагують з атмосферним киснем при звичайних умовах з утворенням сухої плівки (наприклад у патенті EP 685543). Зазвичай їх називають покриттями, "висушеними на повітрі". Такий підхід обмежений ненасиченими жирними кислотами, у яких алкенова група (проста циклічна ефірна група) уможливорює окислювальне зшиття. Для стабілізації також необхідна наявність атмосферного кисню. Повітряне висушування зазвичай розглядають як процес повільної стабілізації, що непридатний для промислових покриттів, де велике значення має висока швидкість процесів.

Раніше реагуючі розчинники на основі жирних кислот з іншими функціональними групами були також описані в термічно і радіаційно стабілізованих системах. Є, наприклад, жирні кислоти з гідроксі-, епоксі- чи акрилатними групами, прикріпленими до вуглецевого ланцюгу жирної кислоти. Жирні кислоти існують, наприклад, у касторовій олії, де гідроксильна група розташована на вуглеці в рецинолеїновій кислоті. Епоксі групи зазвичай вводять шляхом окислення алкенових груп у ненасичених жирних кислотах і акрилатах шляхом хімічної модифікації гідроксі групи в рецинолеїновій кислоті. При нанесенні покриття можна використовувати реагуючі розчинники на основі таких структур, проте, в порівнянні з даним винаходом, існують певні недоліки. Жирні кислоти зазвичай присутні у вигляді сумішей, в яких частина жирних кислот має функціональну групу, здатну вступати в хімічну реакцію, призводячи до запланованої реакції стабілізації.

Похідні жирних кислот, які не прореагували, можуть мігрувати до поверхні покриття і з часом

спричиняти зміну властивостей. Це справедливо для всіх згаданих вище реагуючих розчинників на основі похідних жирних кислот з реагуючими групами, присутніми у вуглецевому ланцюгу, але це не стосується даного винаходу, оскільки реагуючі розчинники, згідно з даним винаходом, містять карбоксильну чи акільну функціональну групу. Таке хімічне перетворення, як акриляція, крім того зазвичай супроводжується збільшенням молекулярної ваги і полярності, що призводить до збільшення в'язкості. Одна з задач реагуючого розчинника полягає у зменшенні в'язкості системи, щоб дозволити наносити фарбу на основу у вигляді тонкої плівки, що являє собою негативний побічний ефект таких систем. Даний винахід базується на реагуючих розчинниках, що не страждають таким недоліком.

Можна навести підсумок переваг даного винаходу: Усі алкільні ефіри жирних кислот містять реагуючу групу, тобто для збереження функціональних властивостей однієї жирної кислоти можна використовувати суміші жирних кислот. Тож ризик присутності в покритті частин жирних кислот, які не прореагували, сильно зменшується.

Алкільні ефіри є переважно монофункціональними і можуть вступати в реакцію тільки з поліфункціональними полімерами, таким чином, все з розчинника дає внесок в утворення термореактивної сітки. Використання триглицеридів змінює це, але в цьому випадку в'язкість є також вищою. Реагуючий розчинник може вступати в реакцію з будь-яким полімером покриття, що має функціональні групи, які можуть реагувати з карбоною кислотою чи ефіром на її основі.

Реакційна здатність придатна для систем покриттів, термічно стабілізованих при високих температурах і упродовж короткого часу, оскільки естерифікація/транс-естерифікація при високих температурах може бути дуже швидкою.

Алкільні кислоти мають низьку в'язкість і низьку летучість, що робить їх придатними для зменшення в'язкості рідких покриттів.

Похідна жирної кислоти може крім того бути використана для підгонки гнучкості покриття.

Атмосферний кисень не впливає на описану реакцію стабілізації.

Винахід оснований на двох або, не обов'язково, на трьох плівкоутворюючих компонентах А, В і С, що разом можуть створити рідке покриття, яке можна стабілізувати термічним шляхом. Компонент А являє собою багатофункціональний полімер для покриття, здатний утворювати термореактивну структуру: самостійно, або разом зі стабілізуючим агентом В, під впливом теплової активації. Прикладами таких полімерів (компонент А) є алкідні полімери, поліефірні полімери, поліакрилатні полімери або поліметакрилатні полімери з гідроксил, карбоною кислотою чи епоксі функціональними групами придатними до реакції зшивання. Іншим прикладом є фенольні та амінові полімери.

Стабілізуючі агенти (компонент В) є зазвичай такими аміно сполуками, як гекса- метоксі- метилполмеламін чи такими епоксифункціональними стабілізуючими агентами, як біс-фенол-А-дігліцидилізовий ефір чи тригліцидилізоціанурат (TGIC). Інші стабілізуючі агенти можуть являти собою фенол-, гідроксил-, амін-, карбоксилат чи ізоціанат- функціональні зшивачі, спроможні вступати в реакцію з компонентом А. Компонент С являє собою реагуючий розчинник, здатний вступати в реакцію з А і/чи В з утворенням під впливом термічної активації інтегрованої частини сухої плівки. Компонент С є насиченою чи ненасиченою жирною кислотою або похідною жирної кислоти, зокрема ефіром, ангідридом чи амідом, де карбоксильна група являє собою функціональну групу, здатну реагувати з компонентом А і/чи В. На додаток до кар- чи акільних груп, які використовують для реакцій згідно з даним винаходом, компонент С може містити інші функціональні групи, які до певної міри беруть участь у реакції з іншими компонентами в композиції. При кімнатній температурі компонент С є рідиною, має низьку в'язкість і нелетучий. Функція С полягає у зменшенні в'язкості покриття, тож він може бути нанесений на основу як рідке покриття зі зменшеною кількістю звичайного органічного розчинника, що випаровується при висушуванні. Вимога низької в'язкості обмежує довжину вуглецевого ланцюга жирної кислоти до максимум 22 атомів вуглецю. Ефір може бути таким монофункціональним ефіром, як алкільний ефір, наприклад метиловий, ізопропіловий, етиловий ефір, або таким поліфункціональним ефіром, як гліцериновий ефір жирних кислот.

Покриття складають у відповідному співвідношенні компонентів А, В і С разом з іншими складовими, такими як спів-розчинники, пігменти, каталізатори та інші добавки, у тому числі тверді частки для утворення вологої фарби з в'язкістю, придатною для такого нанесення, як нанесення з допомогою валиків. Компоненти А, В і С повинні бути вибрані таким чином, щоб під час процесу стабілізації не відбувалося розділення фаз. У втіленні даного винаходу, якому віддається перевага, у якості компоненту А використовують полімер з відносно великою функціональністю ($\text{OH} > 3 \text{ моль/моль}$) і при тому ще низькою полярністю, у якості компоненту С - метиловий ефір сурепної (рапсової) олії (RME). Після цього покриття наносять на основу і стабілізують шляхом теплової активації. Придатними для нанесення покриття є будь-які основи, на яких можна проводити термічно-активаційну стабілізацію. Типовою основою є металева поверхня, як варіант - попередньо оброблена, наприклад, цинком чи фосфатом аби надати стійкість до корозії, а також бажані властивості щодо адгезії. Прикладом цього є модифікація поверхні рулонної сталі, на яку з допомогою валиків нанесена покриваюча композиція, і потім стабілізована при температурі вище 200°C . Зараз температура, якій віддають перевагу, є принаймні 100°C , більше 200°C і, зокрема, вище ніж 250°C . Переважний шлях використання цього винаходу полягає у покритті листа рулонної сталі, яке здійснюють у печі з температурою повітря 300°C і максимальною температурою основи 240°C . Однак, у конкретних застосуваннях необхідна температура залежатиме від наявного у композиції каталізатора, а також від того, як довго ця композиція піддається умовам стабілізації. У конкретній ситуації це може легко визначити спеціаліст.

Температура і тривалість стабілізації мають бути вибрані такими, щоб летучість компоненту С при цій температурі була незначною. Для прикладу оцінили летучість RME - і власну (чисту), і як складової

частини покриття при повільному збільшенні температури (до 300°C). При типовій температурі основи (240°C) випарувалося 23% чистого RME. Якщо при 300°C зникає весь чистий RME, то у складеній композиції - лише 50%. Сумарна кількість випареного компоненту С залежить від відносної швидкості взаємодії з полімером (компонент А) при атмосферному тискові, а також від фазової стабільності композиції і летючості. Швидка реакція з полімером запобігає випарюванню. Швидкої реакції можна досягти з допомогою каталізаторів, більш високою функціональністю полімеру і кращим фазовим контактом компонентів композиції. При повторенні цих вимірювань в атмосфері азоту були отримані схожі величини. Це свідчить, що в цих умовах RME не приєднується спочатку завдяки реакціям окислення, як було описано в патентах EP 685543, DE 3803141, DE 3701410 і т.д. Крім того, замість RME використовували насичений ефір (метилстеарат). Цей ефір не може зазнати окислювальної реакції, але продемонстрував входження в кінцеву плівку до аналогічного ступеня, як і суміші з RME. Було помічено, що включення похідних жирних кислото також призводить до зміни властивостей покриття. На поверхню сталі був нанесений склад з підвищеною кількістю RME і проведена стабілізація при нормальних умовах (температура повітря 300°C, 37 секунд, кінцева температура основи 240°C). При збільшенні в отриманих таким шляхом плівках кількості доданого RME від 0 до 10% спостерігався спад у Tg від 45°C до 35°C. Аби перевірити, що RME відсутній як продукт, що не прореагував, проводили екстрагування плівок гексаном, і екстракт зважували і аналізували на наявність метилових ефірів жирних кислот. Аналіз різниці кількості екстракту з плівок без RME і плівок, що містили до 15% RME, показав, що тільки приблизно 10% розчинника не прореагували з плівкою. Шляхом вибору різних каталізаторів, полімерів чи умов стабілізації можна досягти навіть меншої кількості ефіру, що не прореагував.

На цій стадії найкращі результати були отримані для композицій покриття, у яких полімер являє собою гідрофункціональний поліефір з функціональністю принаймні 3 OH, стабілізуючий агент - гексаметоксиметил меламін, а реагуючий розчинник - метиловий ефір сурепної олії. Ця композиція була нанесена на поверхню сталі і стабілізація здійснювалася при 300°C упродовж 37 секунд.

Відповідно, у першу чергу цей винахід стосується способу виготовлення покриття на твердій основі, яке складається з операцій нанесення рідкої композиції для покриття, яка містить поліфункціональний полімер, жирну кислоту, чи її похідну, і як можливий варіант - стабілізуючий агент і/або одну чи більше добавок, у якій полімер містить функціональні групи, здатні взаємодіяти з карбоксильними чи акільними групами жирної кислоти або її похідними, її нанесення на основу і стабілізації покриття шляхом термічної активації. Далі, винахід стосується твердої основи, що має покриття, виготовлене згідно зі способом, що складається з операцій нанесення рідкого композиційного покриття, яке містить поліфункціональний полімер, жирну кислоту, чи її похідну, і як можливий варіант - стабілізуючий агент і/або одну чи більше добавок, у якій полімер містить функціональні групи, здатні взаємодіяти з карбоксильними чи акільними групами жирної кислоти або її похідними, її нанесення на основу і стабілізації покриття шляхом термічної активації. У одній реалізації винаходу покриття, утворене на основі, відділяють від основи, шляхом чого утворюють тонку плівку. У цьому випадку поверхня основи і стабілізоване покриття мають різну поверхневу енергію, що запобігає адгезії до поверхні, тоді як когезія в плівці достатньо велика, що перешкоджає її руйнуванню після відділення від основи.

Згідно з наступним аспектом винаходу рідкій композиції для покриття надається здатність до стабілізації шляхом термічної активації. Композиція містить поліфункціональний полімер, жирну кислоту, чи її похідну, і як можливий варіант - стабілізуючий агент і/або одну чи більше добавок, у якій полімер містить функціональні групи, здатні взаємодіяти з карбоксильними чи акільними групами жирної кислоти або її похідними.

ПРИКЛАДИ

Приклад 1

Матеріали:

А. Гідроксифункціональний поліефір:

Кислотне число: 8мг KOH/г полімеру, 0.14ммоль кислоти/г полімеру

Гідроксильне число: 121мг KOH/г полімеру, 2.15ммоль OH/г полімеру

Tg: -6°C (температура склування)

Молекулярна вага, Mn: 1530г/моль

70% сухий вміст (за масою), розчинник: Solvesso 100 (CAS-нр:

64742-95-6,

розгалужений ланцюг

Функціональність (моль/моль полімеру): 3.3 OH, 0.2 кислота поставлена фірмою: Akzo Nobel Nippon

Paint AB, Gamlebyen, Sweden

В. Гексаметокси метил меламін (HMMM):

C₁₅N₆O₆H₃₀

Молекулярна вага: 390г/моль

Функціональність (кількість функціональних груп): 6

Поставлена фірмою: Akzo Nobel Nippon paint AB

С1. Метилі ефіри жирних кислот (FAME):

C₁₉O₂H₃₆, (метиловий ефір сурепної олії, метил олеат, метил стеарат і т.д.)

Молекулярна вага: 296г/моль

Функціональність: 1

Поставлена фірмою Svenska Tradename: RME

С2. Метилі ефіри жирних кислот (FAME):

C₁₉O₂H₃₈, (метил стеарат)

Молекулярна вага: 298.5г/моль

Функціональність: 1

Придбана Lancaster.

Каталізатор: p-додецил бензил сульфонова кислота (DDBSA)

Суміш 1

A. поліефірна

суміш (70% 121.4г 183.3ммоль OH
сух. вміст)

B. HMMM 15г 230.8ммоль
метилол
0мл

C1. RME

DDBSA 1.36г

Усього 137.76г (73.6% сухого
вмісту)

Суміш 2

Як суміш 1 але додано 5г (16.9ммоль ефіру) (RME).

Суміш 3

Як суміш 1, але додано 10г (33.8ммоль ефіру) (RME).

Суміш 4

Як суміш 1, але додано 15г (50.7ммоль ефіру) (RME).

Суміш 5

Як суміш 1, але додано 6г (20.1ммоль ефіру) of C2 (MSt).

Нанесення і стабілізація.

Суміш наносили на сталеву основу (0,6мм завтовшки) з допомогою 16μm спірального дротяного пристрою, щоб утворити суху плівку товщиною 10μm. Після цього покриття стабілізували 37 секунд у печі, а далі швидко охолоджували холодною водою. Для покриття була отримана пікова температура металу (PMT) 241°C. Кінцеве покриття мало глянцекий блиск, хорошу адгезію і жорсткість як олівець H. Покриття, приготоване із суміші 4 було слабко жовтим, на протилежність плівкам із сумішей 1-3 і 5, які не виявили жовтуватості. Їх властивості були схожі на властивості покриттів, приготованих з використанням летючого органічного розчинника замість FAME.

Перевірка механічних властивостей.

Технічні властивості визначалися на вільних плівках у розтягнутому режимі з допомогою TA-instrument DMA Q800. Вільні плівки отримували шляхом відрізання смуг покриття і відділення їх від металевого листа з допомогою скальпеля. Модуль деформації та склування визначали для стабілізованих плівок на базі сумішей 1-3. Як визначено згідно з початком спаду модуля, Tg складало 45, 35, 33°C відповідно для плівок із сумішей 1, 2 і 3. Це вказує, що збільшена кількість RME пом'якшує плівки і зсуває Tg до менших значень і що кількість RME може використовуватися як інструмент для регулювання Tg стабілізованого покриття.

Аналіз FAME, що не прореагував.

Смуги покриття піддавалися екстракції з використанням n-гексану. Екстракт випарювали і виділяли залишок. Кількість екстракту була дуже мала, приблизно 0,1мг/мг покриття. Для визначення FAME і жирних кислот, які не прореагували, екстракт аналізували з допомогою газової хроматографії. У таблиці 1 представлено відсотковий вміст (вага/вага) FAME і жирних кислот у смугі покриття.

Таблиця 1

Покриття за складом	FAME + жирні кислоти
Суміш 1	0,2%
Суміш 2	0,6%
Суміш 3	1,3%
Суміш 4	0,3%
Суміш 5	0,6 %

Ці значення свідчать, що приблизно 10% FAME у складі покриття не прореагувало.

Приклад 3

Аби упевнитися, що не було втрат FAME під час випарювання в процесі стабілізації, втрату ваги контролювали під час нагріву шляхом термічного гравіметричного аналізу (TGA). У цій установці неможливо точно скопіювати умови зростання температури і конвекції повітря від реального покриття рулону. У цьому приладі температуру збільшували від 30°C до 300°C зі швидкістю 20°C/хвилину, після цього зразок залишався на 5 хвилин при 300°C. Над зразком пропускали повільний потік повітря чи азоту. Пропорційну частину суміші вагою приблизно 30мг розташовували в алюмінієвій чашці з площею поверхні 1.5мм².

Суміші від 1 до 4, як у Прикладі 1.

Суміш 6: Як суміш 1, але додано 10г (33,5ммоль ефіру) C2 (MSt).

Зареєстровані втрати ваги викликані кількома процесами: (i) випарювання розчинника в поліефірі, (ii) термодеструкція поліефіру, (iii) випарювання FAME.

У Таблиці 2 представлено втрату ваги (як % від повної ваги суміші) після врахування втрат, пов'язаних з розчинником:

Таблиця 2

Композиція	Втрата ваги 240°C	Втрата ваги 300°C
Суміш 1	0,1%	6%
Суміш 2	2,0%	10%
Суміш 3	1,7%	10%
Суміш 4	2,4%	12%
Суміш 6	3, 6%	10%
Чистий RME	23%	99%

Ці вимірювання вказують, що в нерозбавленому стані RME випарився з металевої поверхні повністю. У композиції з поліефіром приблизно 50% RME залишаються в покритті при цій температурі. При якій, що типово для PMT у рулонному покритті, приблизно 75% RME лишається в композиції.

У таблиці 3 представлено втрату ваги (як % ваг.) при стабілізації в атмосфері азоту після врахування втрат, пов'язаних з розчинником:

Таблиця 3

Композиція	Втрата ваги 240°C	Втрата ваги 300°C
Суміш 1	1,3%	6%
Суміш 2	1,0%	7.5%
Суміш 3	3,5%	16%
Суміш 4	4,5%	13%
Суміш 6	3,1%	10%
Чистий RME	23%	99%
Чистий MSt	10%	34%

Різниця для вимірювань в азоті і повітрі дуже мала, це вказує, що реакція окислення не є основним механізмом входження FAME у плівку.

Приклад 3

Матеріали

А. Гідроксіфункціональний ефір:

Кислотне число: 8-12мг КОН/г полімеру => 0,14ммоль кислоти/г полімеру

Гідроксильне число: 120мг КОН/г полімеру => 2,14ммоль ОН/г полімеру

Tg: -6°C

Mn: 2500г/моль

60% сухий вміст (вага/вага), розчинник: ксилол

Розгалужений ланцюг

Функціональність: 5,3 ОН, 0,5 кислота,

Поставлена фірмою: Beckers Industrial Coatings

В. Гексаметоксі метил меламін (HMMM):

$C_{15}N_6O_6H_{30}$

Молекулярна вага: 390г/моль

Функціональність: 6

Поставлений фірмою: Beckers Industrial Coatings

С3. Метилі ефіри жирного ефіру (FAME):

$C_{19}O_2H_{36}$ (метил лінолеат, метил олеат і т.д.)

Молекулярна вага: 296г/моль

Функціональність: 1

Поставлений фірмою Svenska Tradename: Linutina

Каталізатор: Сірчана кислота

Композиція

поліефірна	7.55г	9.7ммоль ОН HMMM
суміш (60% сух.	1.25г	19.2ммоль метилол
вміст)		

FAME	0.52	1.76ммоль ефіру
------	------	-----------------

Каталізатор	0.024г
-------------	--------

Усього	9.34г	(67,7% сухий вміст)
--------	-------	---------------------

Нанесення і стабілізація

Суміш наносили на підкладку з хромованої сталі (0.6мм завтовшки) з допомогою 16μm спірального дровового пристрою, щоб утворити суху плівку товщиною 10μm. Після цього покриття стабілізували 37 секунд у печі, а далі швидко охолоджували у холодній воді. Для покриття була отримана пікова

температура металу (РМТ). Кінцевий вміст FAME у покритті складав приблизно 8% (вагових). Кінцеве покриття мало глянцевої блиск, хорошу адгезію і олівцеву жорсткість Н. Їх властивості були схожі на властивості покриттів, приготованих з використанням замість FAME летючих органічних розчинників.

ПОСИЛАННЯ на технологію: огляд. Progress in Organic Coatings, 1996.27 (1-4): p. 45-53