

Sposób wytwarzania modyfikatorów właściwości reologicznych wodnych dyspersji polimerów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania asocjacyjnych niejonowych poliuretanowych modyfikatorów właściwości reologicznych wodnych dyspersji polimerów.

Wyroby powłokowe, jak farby lub lakiery, w których jako spoiwem jest wodna dyspersja polimeru, wymagają stosowania modyfikatorów właściwości reologicznych umożliwiających regulację lepkości wyrobu powłokowego ważną w procesie magazynowania lub nanoszenia na podłoże. Jedną z często stosowanych grup substancji regulujących lepkość wyrobów powłokowych są asocjacyjne niejonowe poliuretanowe modyfikatory właściwości reologicznych popularnie nazywane zagęszczaczami.

Zdolność do zmiany lepkości wyrobów powłokowych przez asocjacyjne niejonowe poliuretanowe modyfikatory właściwości reologicznych wynika z ich specyficznej segmentowej hydrofilowo-hydrofobowej struktury makrocząsteczki. Charakterystyczną cechą struktury makrocząsteczki tego typu modyfikatora jest to, że na jeden segment hydrofilowy przypadają co najmniej dwa segmenty hydrofobowe. Po rozpuszczeniu w wodzie takiego

modyfikatora następuje proces autoasocjacji grup hydrofobowych umożliwiającą tworzenie miceli lub proces asocjacji grup hydrofobowych na innych hydrofobowych cząstkach spoiwa znajdujących się w układzie. Powyższy mechanizm umożliwia utworzenie przestrzennej sieci w węzłach, w której znajdują się micelle, spoiwo lub inne hydrofobowe składniki układu. Utworzona sieć powoduje wzrost lepkości wodnych roztworów modyfikatorów lub wodnych dyspersji polimerów. Sieć ta ma charakter dynamiczny, umożliwiający w sposób odwracalny rozpad pod wpływem sił ścinających a w spoczynku odbudowę opisanej wyżej struktury.

Stwierdzono, że asocjacyjne niejonowe poliuretanowe modyfikatory właściwości reologicznych, podobnie jak np. środki powierzchniowo czynne, mogą wywierać negatywny wpływ na właściwości użytkowe gotowej utwardzonej powłoki np. powodując zmniejszenie odporności na działanie wody (Bieleman J.: Additives for Coatings, Wiley, Weinheim, 2000).

Sposoby wytwarzania asocjacyjnych niejonowych poliuretanowych modyfikatorów właściwości reologicznych wodnych dyspersji polimerów są znane i opisane na przykład w publikacji J. Przybylskiego opublikowanym w czasopiśmie *Polimery* 2008, **52**, 276. Opisane tam modyfikatory posiadają budowę segmentową hydrofilowo-hydrofobową. Metody ich otrzymywania polegają na powiązaniu ze sobą, za pomocą wiązań uretanowych, segmentów hydrofobowych z niejonowymi hydrofilowymi segmentami w taki sposób, aby w jednej makrocząsteczce na jeden segment hydrofilowy przypadły co najmniej dwa segmenty hydrofobowe.

Segment hydrofobowy w cząsteczce tworzą alkohole tłuszczowe o liczbie hydroksylowej zawartej w przedziale od 180 do 360 (opis patentowy PL 163357) lub alkohole i alkilofenole zawierające od 8 do 22 atomów węgla w łańcuchu (opis patentowy US 4,722,962). Segment hydrofilowy, umożliwiający rozpuszczenie tego typu modyfikatorów w wodzie, według opisu patentowego PL 163357 tworzony jest z poliglikolu oksyetylenowego (PEG) o liczbie hydroksylowej od 10 do 40. Opis patentowy US 5,612,408 ujawnia możliwość zastosowania jako segmentu hydrofilowego kopolimerów tlenku etylenu i tlenku propylenu. W opisie patentowym US 2008/0108775 przedstawiono poliuretanowy modyfikator, którego segment hydrofilowy mogą tworzyć zarówno polieterole jak i poliestrole, zawierające co najmniej dwie grupy hydroksylowe a segment hydrofobowy tworzą związki z liniowym lub rozgałęzionym, nasyconym lub nienasyconym łańcuchem alkilowym, zawierające co najmniej jedną grupę zdolną do reakcji z grupami izocyjanianowymi. W opisie patentowym US 2007/0293625 segmentem hydrofobowym może być liniowy lub rozgałęziony, alifatyczny lub cykloalifatyczny monoalkohol zawierający od 6 do 34 atomów węgla i co najmniej jedno wiązanie nienasycone.

Monoalkohol może być przedłużony łańcuchem poliglikolu oksyetylenowego lub poliglikolu oksypropylenowego. Stwierdzono, że modyfikatory otrzymane sposobami według wyżej przedstawionych opisów patentowych powodują pogorszenie odporności na wodę utwardzonej powłoki.

W opisie patentowym PL 163357 sposób otrzymywania poliuretanowego modyfikatora polega na reakcji dwuetapowej addycji poliglikolu oksyetylenowego, alkoholu tłuszczowego i izocyjanianu, przy czym w pierwszym etapie do alkoholu tłuszczowego dodaje się diizocyjanian przy nadmiarze molowym grup izocyjanianowych w stosunku do hydroksylowych a następnie produkt pierwszego etapu dodaje się do poliglikolu oksyetylenowego przy stosunku molowym grup reaktywnych NCO/OH zbliżonym do wartości 1. Stwierdzono, że otrzymane w ten sposób modyfikatory nie posiadają zdolności do współtworzenia powłoki ze spoiwem. Stwierdzono też, że proces prowadzony powyższym sposobem biegnie w sposób niekontrolowany i powoduje powstawanie różnych ilości niskocząsteczkowego produktu ubocznego, na skutek reakcji jednej cząsteczki diizocyjanianu z dwoma cząsteczkami alkoholu tłuszczowego.

Przedstawiony w opisie patentowym US 2008/0108775 jednoetapowy sposób wytwarzania modyfikatora polega na reakcji poliaddycji, w której do polieterolu dodawany jest alkohol alkilowy liniowy lub rozgałęziony, nasycony lub nienasycony, zawierający co najmniej jedną grupę OH, a następnie diizocyjanian i katalizator. Stwierdzono, że opisany proces przebiega w sposób niekontrolowany, co spowodowane jest obecnością w mieszaninie reakcyjnej zarówno grup hydroksylowych polieterolu jak i grup hydroksylowych alkoholu. Produktem reakcji jest mieszanina polimerów o bardzo szerokim rozkładzie mas cząsteczkowych zawierająca nie w pełni przereagowane substraty (poliglikol oksyetylenowy, alkohol) zawierające wolne nie przereagowane grupy OH.

W opisie patentowym US 2007/0293625 poliuretanowy modyfikator, posiadający zbliżoną efektywność działania do modyfikatorów celulozowych i poliakrylowych w zakresie niskich szybkości ścinania, otrzymuje się przez reakcję poliglikolu oksyetylenowego, diizocyjanianu oraz monoalkoholu zawierającego wiązania podwójne węgiel – węgiel, przy zachowaniu stosunku grup reaktywnych NCO/OH w granicach od 0,5:1 do 1,2/1. W przykładach realizacji tego sposobu przedstawiono metodę jednoetapową. Stwierdzono, że taki sposób prowadzenia procesu otrzymywania modyfikatora oraz wskazany stosunek NCO/OH, powoduje tworzenie polimeru o szerokim rozkładzie mas cząsteczkowych zawierającego wolne nie przereagowane grupy OH, których obecność pogarsza właściwości powłoki.

Celem wynalazku było opracowanie asocjacyjnych niejonowych poliuretanowych modyfikatorów właściwości reologicznych, które przy zachowaniu pożądanego wpływu na lepkość wodnych dyspersji polimerów, nie powodują pogorszenia odporności utwardzonej powłoki na działanie wody.

Sposób wytwarzania modyfikatorów właściwości reologicznych wodnych dyspersji polimerów, polegający na dwuetapowej poliaddycji poliglikolu oksyetylenowego z diizocyjanianem oraz związkami zawierającymi jedną grupę hydroksylową i co najmniej jedno wiązanie nienasycone węgiel-węgiel, według wynalazku charakteryzuje się tym, że w pierwszym etapie do diizocyjanianu dozuje się związek zawierający jedną grupę hydroksylową i co najmniej jedno wiązanie nienasycone węgiel-węgiel, zaś w drugim etapie produkt pierwszego etapu poddaje się reakcji poliaddycji z poliglikolem oksyetylenowym, przy czym proces prowadzi się tak, aby w pierwszym i drugim etapie procesu sumaryczny stosunek grup NCO do grup OH był większy od 1,2.

Jako związek zawierający jedną grupę hydroksylową i co najmniej jedno wiązanie nienasycone korzystnie stosuje się alkohol nienasycony lub mieszaninę alkoholi nienasyconych o liczbie hydroksylowej zawartej w przedziale od 90 do 360, lub mieszaninę zawierającą co najmniej 80% takiego alkoholu.

Jako związek zawierający jedną grupę hydroksylową i co najmniej jedno wiązanie nienasycone korzystnie stosuje się co najmniej jeden z następujących związków: 4-deken-1-ol, 5-deken-1-ol, 9-deken-1-ol, 10-undeken-1-ol, 3,7-dimetylo-2,6-oktadien-1-ol, 2-dodeken-1-ol, 8,10-dodekadien-1-ol, 2,4-dodekadien-1-ol, 2-trideken-1-ol, 11-tetradeken-1-ol, 9-tetradeken-1-ol, 3,7,11-trimetylo-1,6,10-dodekatrien-3-ol, 3,7,11,15-tetrametylo-1-heksadeken-3-ol, 3,7,11,15-tetrametylo-2-heksadeken-1-ol, 3,7,11,15-tetrametyloheksadeka-1,6,10,14-tetraen-3-ol, 9-oktadeken-1-ol, di(9-oktadekenoilo)-rac-glicerol, monostearyniano-diakrylan pentaerytriolu, lub mieszaninę zawierającą co najmniej 80% tego związku.

Jako diizocyjanian w sposobie według wynalazku korzystnie stosuje się co najmniej jeden z grupy następujących: 1,6-diizocyjanian heksametylenu (HDI), 4,4'-diizocyjanian dicykloheksylometanu (HMDI), izocyjanian 3-izocyjanianometylo-3,5,5-trimetylo-cykloheksylowy (IPDI), 2,4-diizocyjanian toluilenu (TDI), 2,6-diizocyjanian toluilenu (TDI) lub ich mieszaninę, 4,4'-diizocyjanian difenylometanu (MDI), 2,4-diizocyjanian difenylometanu (MDI), oraz diizocyjanian α -tetrametylo m-ksylilenowy (TMXDI) lub ich mieszaninę.

Korzystnie stosuje się poliglikol oksyetylenowy o liczbie hydroksylowej zawartej w przedziale od 1,6 do 113,0.

Przez wytworzenie modyfikatora sposobem według wynalazku uzyskuje się poprawę przereagowania grup OH, dzięki zastosowaniu nadmiaru grup NCO. Uzyskuje się również możliwość kontroli nad procesem wytwarzania modyfikatora dzięki zastosowaniu procesu dwuetapowego, w którym w pierwszym etapie diizocyjanian poddaje się reakcji ze związkiem zawierającym jedną grupę hydroksylową i co najmniej jedno wiązanie nienasycone, zaś w drugim etapie produkt pierwszego etapu poddaje się reakcji poliaddycji z poliglikolem oksyetylenowym. Nieoczekiwanie okazało się, że zastosowany sposób wytwarzania modyfikatora poprawia jego działanie reologiczne oraz poprawia parametry gotowej utwardzonej powłoki.

Modyfikatory sposobem według wynalazku wytwarza się w znanych warunkach temperatury od 60 do 150 °C, korzystnie pod ciśnieniem atmosferycznym.

Modyfikatory otrzymane sposobem według wynalazku są substancjami stałymi lub półciekłymi w temperaturze pokojowej, w zależności od długości zastosowanych segmentów hydrofilowego i hydrofobowego oraz rodzaju diizocyjanianu. Można je dozować bezpośrednio do wodnych dyspersji polimerów lub wprowadzać je w postaci wodnych roztworów zawierających niewielką ilość rozpuszczalników organicznych mieszających się z wodą lub niewielką ilość środków powierzchniowoczących.

Modyfikatory otrzymane sposobem według wynalazku przeznaczone są do regulacji właściwości reologicznych wyrobów powłokowych i adhezyjnych, zawierających wodne dyspersje polimerów i kopolimerów akrylowych, polimerów i kopolimerów octanu winylu, polimerów i kopolimerów styrenu, polimerów i kopolimerów octanu winylu, kauczuku butadienowego i jego kopolimerów, żywic alkidowych i poliestrowych, żywic fenolowo - formaldehydowych, żywic epoksydowych, poliuretanów oraz żywic silikonowych.

Dzięki strukturze modyfikatorów, zawierającej wiązania nienasycone, mogą one być stosowane do regulacji właściwości reologicznych wodnych dyspersji polimerów przeznaczonych do otrzymywania powłok utwardzanych za pomocą promieniowania ultrafioletowego lub sykatywą, jak poliuretany lub żywice alkidowe.

Sposób wytwarzania modyfikatorów według wynalazku, ich wpływ na lepkość wodnych dyspersji polimerów i właściwości utwardzonej powłoki, jak odporność na wodę oraz twardość, przedstawiono w przykładach.

Przykład wytwarzania modyfikatora według wynalazku.

Do reaktora o pojemności 1,5 litra zadozowano 569 g (5,12 mola grup NCO) izocyjanianu 3-izocyjaniano-metylo-3,5,5-trimetylocykloheksylowego (IPDI) a następnie zadozowano 0,3 g

laurynianu dibutylocyny (DBTL) intensywnie mieszając. Następnie podniesiono temperaturę do 60 °C i rozpoczęto wkraplanie 400 g (2,56 mola grup OH) wcześniej odwodnionego 9-deken-1-olu przez 1 godzinę. Po zadozowaniu alkoholu zawartość reaktora wygrzewano jeszcze przez 2 godziny w temperaturze 90 °C. 323 g otrzymanego produktu (0,8533 mola NCO) zadozowano do 424 g (0,5653 mola) wcześniej odwodnionego i ogrzanego do temperatury 40 °C poliglikolu oksyetylenowego (PEG) o liczbie hydroksylowej 74,8 mgKOH/g intensywnie mieszając. Po zakończeniu dozowania podniesiono temperaturę do 90 °C i wygrzewano zawartość reaktora w tej temperaturze przez 2 godziny. Otrzymany produkt był żółtą cieczą o wysokiej lepkości.

W celu przeprowadzenia produktu w postać ułatwiającą dozowanie modyfikatora do wodnej dyspersji polimeru, otrzymany produkt rozpuszczono w mieszaninie eteru n-butyłowego glikolu etylenowego z wodą demineralizowaną (30 cz.wag./70 cz.wag. eter n-butyłowy glikolu etylenowego/woda) w stosunku wagowym modyfikator/mieszanina rozpuszczalników wynoszącym 2/3. Otrzymany roztwór był niskolepką newtonowską cieczą o lepkości 0,3227 Pas, co ułatwiało jego dozowanie do dyspersji.

Roztwór zadozowano w ilości 1 g do 99.g wodnej dyspersji poliuretanowej o lepkości 0,2513 Pas, przeznaczonej do otrzymywania powłok utwardzanych za pomocą promieniowania ultrafioletowego. Pomiary lepkości dyspersji przed i po zadozowaniu roztworu modyfikatora wykonano za pomocą reometru Bohlin CVO 100 przy zastosowaniu układu pomiarowego stożek/płytki (CP 4/40) w temperaturze 25°C dla szybkości ścinania wynoszącej 1 s⁻¹. Stwierdzono, że lepkość dyspersji wzrosła do wartości 0,4021 Pas. Czystą wodną dyspersję polimeru oraz wodną dyspersję polimeru zawierającą roztwór modyfikatora, po dodaniu inicjatora fotopolimeryzacji w ilości 3% w przeliczeniu na suchą masę dyspersji, wykładano aplikatorem o szerokości szczeliny 0,2 mm na odtłuszczone płytki szklane. Stwierdzono, że po otrzymaniu utwardzonych powłok (90 s naświetlania promieniowaniem UV w komorze UVALOC typ 1000) odporność na wodę powłoki (wg PN-EN ISO 2812-2) otrzymanej z dyspersji zawierającej roztwór modyfikatora w porównaniu z powłoką zawierającą modyfikator otrzymany zgodnie z przykładem porównawczym uległa poprawie z wartości 4(S5) do 2(S4), zaś jej twardość (wg PN-EN ISO 1522) wzrosła o 8%.

Przykład porównawczy (modyfikator otrzymany według opisu patentowego PL 163357)

Do reaktora o pojemności 2 l zadozowano 400 g odwodnionego alkoholu laurylowego o liczbie hydroksylowej 281, dodano 352 g TDI (toluendiizocyanianu) i podgrzano do temperatury 90 °C utrzymując mieszaninę reakcyjną w tej temperaturze przez dwie godziny.

150 g otrzymanego produktu o zawartości 10,8 % wolnych grup izocyjanianowych (0,39 mola NCO) dodano powoli do 1200 g ogrzanego do 60 °C poliglikolu oksyetylenowego o liczbie hydroksylowej 14,2 (około 0,3 mola OH) i podgrzano do temperatury 90 °C i utrzymywano mieszaninę reakcyjną w tej temperaturze przez dwie godziny. W otrzymanym produkcie nie stwierdzono obecności wolnych grup izocyjanianowych. Otrzymany produkt był jasnożółtym ciałem stałym. Produkt rozpuszczono w mieszaninie butyloglikolu (30% wagowych) i wody (70% wagowych) otrzymując roztwór o lepkości 2600 mPas. Roztwór ten rozcieńczono glikolem etylenowym w stosunku wagowym 1:2 i zadozowano w ilości 1 g do 99.g wodnej dyspersji poliuretanowej przeznaczonej do otrzymywania powłok utwardzanych za pomocą promieniowania ultrafioletowego (UV) o lepkości 0,2513 Pas. Pomiary lepkości dyspersji przed i po zadozowaniu roztworu modyfikatora wykonano za pomocą reometru Bohlin CVO 100 przy zastosowaniu układu pomiarowego stożek/ płytki (CP 4/40) w temperaturze 25 °C dla szybkości ścinania wynoszącej 1 s⁻¹. Stwierdzono że lepkość dyspersji wzrosła do wartości 0,4543 Pas. Wodną dyspersję polimeru zawierającą roztwór modyfikatora po dodaniu inicjatora fotopolimeryzacji w ilości 3% w przeliczeniu na suchą masę dyspersji wykładano aplikatorem o szerokości szczeliny 0,2 mm na odfuszczone płytki szklane. Stwierdzono, że po otrzymaniu utwardzonych powłok (90 s naświetlania promieniowaniem UV w komorze UVALOC typ 1000) odporność na wodę powłoki (wg PN-EN ISO 2812-2) otrzymanej z dyspersji zawierającej roztwór modyfikatora porównawczego w porównaniu z powłoką nie zawierającą modyfikatora uległa pogorszeniu z wartości 3(S3) do 4(S5) zaś jej twardość (wg PN-EN ISO 1522) spadła o 6 %.

W tabelach przedstawiono przykłady wytwarzania modyfikatorów według wynalazku z różnych surowców.

W tabeli 1 wymieniono surowce i podano stosunki molowe grup NCO/OH zastosowane w pierwszym etapie procesu w sposób opisany w przykładzie wykonania wynalazku.

W tabeli 2 wymieniono surowce i podano stosunki molowe grup NCO/OH zastosowane w drugim etapie procesu w sposób opisany w przykładzie wykonania wynalazku.

W tabeli 3 przedstawiono wpływ modyfikatorów według wynalazku na lepkość wodnych dyspersji polimerów oraz twardość i odporność na wodę utwardzonej powłoki.

Tabela nr 1. Surowce i stosunki molowe grup NCO/OH zastosowane w pierwszym etapie procesu wytwarzania modyfikatorów

Lp	Diizocyanian			Nienasycony alkohol			NCO/OH
	Rodzaj	masa, g	Mol NCO	Rodzaj	masa, g	mol OH	
1	IPDI	300	2,70	4-deken-1-ol	200	1,28	2,11
2	IPDI	144,5	1,30	5-deken-1-ol	100	0,64	2,03
3	IPDI	569	5,12	9-deken-1-ol	400	2,56	2,00
4	IPDI	281	2,53	3,7-dimetylo-2,6-oktadien-1-ol	200	1,28	1,98
5	IPDI	117,8	1,06	10-undeken-1-ol	90	0,53	2,00
6	IPDI	139	1,25	2-dodeken-1-ol	110	0,60	2,08
7	IPDI	178	1,60	8,10-dodekadien-1-ol	144	0,79	2,02
8	IPDI	66,7	0,60	2,4-dodekadien-1-ol	55	0,30	2,00
9	IPDI	205,6	1,85	2-trideken-1-ol	176	0,89	2,09
10	IPDI	244,5	2,2	11-tetradeken-1-ol	233	1,1	2,00
11	IPDI	71	0,64	9-tetradeken-1-ol	67	0,32	2,00
12	IPDI	49	0,44	3,7,11-trimetylo-1,6,10-dodekatrien-3-ol	50	0,22	2,00
13	IPDI	496	4,46	9-oktadeken-1-ol	600	2,23	2,00
14	IPDI	617,6	5,55	HD Ocenol 100/130*	730	2,77	2,00
15	IPDI	31	0,28	3,7,11,15-tetrametylo-1-heksadeken-3-ol	40	0,13	2,15
16	IPDI	61	0,55	3,7,11,15-tetrametylo-2-heksadeken-1-ol	74	0,25	2,20
17	IPDI	50	0,45	3,7,11,15-tetrametyloheksadeka-1,6,10,14-tetraen-3-ol	58	0,20	2,25
18	IPDI	231,2	2,08	Monostearynianodiakrylan pentaerytriolu	510	1,00	2,08
19	IPDI	35,6	0,32	di(9-oktadekenoilo)-rac-glicerol	100	0,16	2,00
20	TDI	556,8	6,40	9-deken-1-ol	500	3,20	2,00
21	TDI	400	2,30	10-undeken-1-ol	204,3	1,20	1,91
22	TDI	67,6	0,46	2,4-dodekadien-1-ol	36,5	0,20	2,30
23	TDI	1070	6,15	9-oktadeken-1-ol	805,5	3,00	2,05
24	TDI	144,4	1,66	HD Ocenol 100/130*	218	0,83	2,00
25	TDI	304,3	2,07	Monostearynianodiakrylan pentaerytriolu	510	1,00	2,07
26	TDI	25	0,17	di(9-oktadekenoilo)-rac-glicerol	50	0,08	2,13
27	MDI	753,1	6,02	9-deken-1-ol	469	3,00	2,01
28	MDI	75	0,60	HD Ocenol 100/130*	80	0,30	2,00
29	MDI	487,9	1,95	Monostearynianodiakrylan pentaerytriolu	510	1,00	1,95
30	TMXDI	310,3	2,54	9-deken-1-ol	200	1,28	1,98
31	TMXDI	281	2,30	HD Ocenol 100/130*	300	1,14	2,02
32	TMXDI	100	0,40	Monostearynianodiakrylan pentaerytriolu	102	0,20	2,00
33	HDI	253,8	3,00	9-deken-1-ol	234	1,50	2,00
34	HDI	321,5	3,80	HD Ocenol 100/130*	500	1,90	2,00
35	HDI	176	1,04	Monostearynianodiakrylan pentaerytriolu	255	0,50	2,07
36	HMDI	262,5	2,00	9-deken-1-ol	156	1,00	2,00
37	HMDI	410	3,13	HD Ocenol 100/130*	411	1,56	2,01
38	HMDI	333	1,27	Monostearynianodiakrylan pentaerytriolu	300	0,60	2,12

* mieszanina: 9-oktadeken-1-ol, izomery 9,12-oktadekadien-1-olu, heksadekan-1-ol, oktadekan-5-ol

Tabela nr 2. Surowce i stosunki molowe grup NCO/OH stosunki molowe zastosowane w drugim etapie procesu wytwarzania modyfikatorów

Lp	PEG			Produkt etapu I z tabeli nr 1			Stosunek NCO/OH w II etapie	Sumaryczny stosunek NCO/OH
	L _{OH}	masa, g	mol OH	Lp. z tab. nr 1	masa, g	mol NCO		
1	113	240,0	0,4834	1	250,0	0,7100	1,47	1,205
2	113	200,0	0,4028	3	229,2	0,6100	1,50	1,201
3	113	130,0	0,2600	7	161,0	0,4400	1,68	1,220
4	113	227,8	0,4589	14	336,9	0,6950	1,51	1,205
5	77	316,0	0,4344	2	244,5	0,6600	1,52	1,210
6	77	136,0	0,1878	8	121,7	0,3000	1,60	1,230
7	77	154,0	0,2111	11	138,0	0,3200	1,52	1,205
8	77	337,4	0,4589	14	336,9	0,6950	1,51	1,205
9	54,3	440,0	0,4257	3	243,0	0,6400	1,50	1,201
10	54,3	209,0	0,2027	4	120,0	0,3125	1,54	1,210
11	54,3	331,0	0,3207	9	190,8	0,4800	1,49	1,208
12	54,3	148,4	0,1436	12	99,0	0,2200	1,53	1,210
13	54,3	381,6	0,3693	13	274,0	0,5575	1,51	1,203
14	54,3	476,0	0,4609	14	336,9	0,6950	1,51	1,203
15	29	549,0	0,2838	3	161,5	0,4267	1,50	1,201
16	29	226,0	0,1168	5	69,3	0,1767	1,51	1,204
17	29	210,0	0,1085	6	62,3	0,1625	1,50	1,209
18	29	226,7	0,1172	10	79,6	0,1838	1,56	1,220
19	29	891,5	0,4609	14	336,9	0,6950	1,51	1,203
20	29	459,0	0,2373	18	247,0	0,3600	1,52	1,115
21	29	203,0	0,1049	19	135,6	0,1600	1,52	1,208
22	18,7	578,6	0,1929	1	100,0	0,2840	1,47	1,203
23	18,7	217,2	0,0724	2	40,8	0,1100	1,52	1,210
24	18,7	510,9	0,1703	3	96,9	0,2560	1,50	1,201
25	18,7	243,3	0,0811	4	48,1	0,1250	1,54	1,210
26	18,7	210,2	0,0700	5	41,0	0,1060	1,51	1,204
27	18,7	130,2	0,0434	6	24,9	0,0650	1,50	1,209
28	18,7	156,4	0,0521	7	32,2	0,0880	1,68	1,220
29	18,7	563,4	0,1878	8	121,7	0,3000	1,59	1,230
30	18,7	192,4	0,0641	9	38,2	0,0960	1,49	1,210
31	18,7	211,0	0,0703	10	47,7	0,1100	1,56	1,220
32	18,7	211,0	0,0703	11	46,0	0,1066	1,52	1,205
33	18,7	430,9	0,1436	12	99,0	0,2200	1,53	1,210
34	18,7	443,2	0,1477	13	109,6	0,2230	1,51	1,203
35	18,7	550,7	0,1836	14	134,7	0,2780	1,51	1,203
36	18,7	306,0	0,1019	15	71,0	0,1500	1,47	1,207
37	18,7	609,1	0,2030	16	135,0	0,3000	1,48	1,214
38	18,7	509,3	0,1697	17	108,0	0,2500	1,47	1,217
39	18,7	213,6	0,0712	18	74,1	0,1080	1,52	1,215

40	18,7	314,7	0,1049	19	135,6	0,1600	1,52	1,208
41	18,7	632,0	0,2107	20	105,7	0,3200	1,52	1,206
42	18,7	209,8	0,0699	21	60,4	0,1100	1,57	1,211
43	18,7	533,0	0,1776	22	104,1	0,2600	1,49	1,204
44	18,7	632,0	0,2108	23	187,5	0,3150	1,46	1,218
45	18,7	164,9	0,0549	24	36,2	0,0830	1,51	1,203
46	18,7	208,6	0,0695	25	81,4	0,1070	1,54	1,221
47	18,7	176,3	0,0587	26	75,0	0,0900	1,53	1,225
48	18,7	600,0	0,2000	27	122,2	0,3020	1,51	1,204
49	18,7	592,5	0,1975	28	155,0	0,3000	1,52	1,206
50	18,7	176,0	0,0586	29	99,8	0,0950	1,62	1,229
51	18,7	249,4	0,0831	30	51,0	0,1260	1,52	1,203
52	18,7	230,6	0,0768	31	58,1	0,1160	1,51	1,205
53	18,7	375,6	0,1252	32	202,0	0,2000	1,50	1,230
54	18,7	295,6	0,0985	33	48,8	0,1500	1,52	1,207
55	18,7	376,0	0,1253	34	82,1	0,1900	1,52	1,205
56	18,7	106,8	0,0356	35	43,1	0,0540	1,52	1,215
57	18,7	196,3	0,0654	36	41,8	0,1000	1,53	1,209
58	18,7	312,0	0,1039	37	82,1	0,1570	1,51	1,204
59	18,7	128,5	0,0428	38	63,3	0,0670	1,56	1,235
60	14	386,4	0,0964	1	50,0	0,1420	1,47	1,203
61	14	174,1	0,0434	2	24,4	0,0660	1,52	1,210
62	14	682,4	0,1703	3	96,9	0,2560	1,50	1,201
63	14	324,9	0,0811	4	48,1	0,1250	1,54	1,210
64	14	140,4	0,0350	5	20,8	0,0530	1,51	1,204
65	14	173,9	0,0434	6	24,9	0,0650	1,50	1,209
66	14	209,0	0,0521	7	32,2	0,0880	1,68	1,220
67	14	752,6	0,1878	8	121,7	0,3000	1,59	1,230
68	14	257,0	0,0641	9	38,1	0,0960	1,49	1,208
69	14	218,8	0,0703	10	47,7	0,1100	1,56	1,220
70	14	846,0	0,2111	11	138,0	0,3200	1,52	1,205
71	14	575,6	0,1436	12	99,0	0,2200	1,53	1,210
72	14	592,0	0,1477	13	109,6	0,2230	1,51	1,203
73	14	735,6	0,1836	14	134,8	0,2780	1,51	1,203
74	14	408,6	0,1019	15	71,0	0,1500	1,47	1,207
75	14	406,8	0,1015	16	67,5	0,1500	1,48	1,214
76	14	680,3	0,1697	17	108,0	0,2500	1,47	1,217
77	14	285,3	0,0712	18	74,1	0,1080	1,52	1,215
78	14	420,4	0,1049	19	135,6	0,1600	1,52	1,208
79	14	844,2	0,2107	20	105,7	0,3200	1,52	1,206
80	14	280,2	0,0699	21	60,4	0,1100	1,57	1,211
81	14	711,9	0,1776	22	104,1	0,2600	1,49	1,218
82	14	844,7	0,2108	23	187,5	0,3150	1,46	1,204

83	14	220,3	0,0549	24	36,2	0,0830	1,51	1,203
84	14	278,6	0,0695	25	81,4	0,1070	1,54	1,221
85	14	235,5	0,0587	26	75,0	0,0900	1,53	1,225
86	14	801,0	0,2000	27	122,2	0,3020	1,51	1,204
87	14	791,5	0,1975	28	155,0	0,3000	1,52	1,206
88	14	235,1	0,0586	29	99,8	0,0950	1,62	1,229
89	14	333,0	0,0831	30	51,0	0,1260	1,52	1,203
90	14	308,0	0,0768	31	58,1	0,1160	1,51	1,205
91	14	501,7	0,1252	32	202,0	0,2000	1,60	1,230
92	14	395,0	0,0985	33	48,8	0,1500	1,52	1,207
93	14	502,3	0,1253	34	82,1	0,1900	1,52	1,205
94	14	142,6	0,0356	35	43,1	0,0540	1,52	1,215
95	14	262,1	0,0654	36	41,8	0,1000	1,53	1,209
96	14	416,6	0,1039	37	82,1	0,1570	1,51	1,204
97	14	171,6	0,0428	38	63,3	0,0670	1,56	1,235
98	11	492,0	0,0964	1	50,0	0,1420	1,47	1,203
99	11	221,5	0,0434	2	24,4	0,0660	1,52	1,210
100	11	868,6	0,1703	3	96,9	0,2560	1,50	1,201
101	11	413,5	0,0811	4	48,1	0,1250	1,54	1,210
102	11	178,7	0,0350	5	20,8	0,0530	1,51	1,204
103	11	221,3	0,0434	6	24,9	0,0650	1,50	1,209
104	11	266,0	0,0521	7	32,2	0,0880	1,68	1,220
105	11	478,9	0,0939	8	60,8	0,1500	1,59	1,230
106	11	327,0	0,0641	9	38,2	0,0960	1,49	1,208
107	11	358,7	0,0703	10	47,7	0,1100	1,56	1,220
108	11	538,0	0,1055	11	69,0	0,1600	1,52	1,205
109	11	732,5	0,1436	12	99,0	0,2200	1,53	1,210
110	11	753,5	0,1477	13	109,6	0,2230	1,51	1,203
111	11	470,1	0,0922	14	67,48	0,1390	1,51	1,203
112	11	520,1	0,1019	15	71,0	0,1500	1,47	1,207
113	11	103,5	0,0203	16	13,5	0,0300	1,48	1,214
114	11	433,0	0,0848	17	54,0	0,1250	1,47	1,217
115	11	363,1	0,0712	18	74,1	0,1080	1,52	1,215
116	11	535,0	0,1049	19	135,5	0,1600	1,52	1,208
117	11	537,2	0,1053	20	52,8	0,1600	1,52	1,206
118	11	356,6	0,0699	21	60,4	0,1100	1,57	1,211
119	11	453,0	0,0888	22	52,0	0,1300	1,49	1,218
120	11	537,5	0,1054	23	93,8	0,1575	1,46	1,204
121	11	280,4	0,0549	24	36,2	0,0830	1,51	1,203
122	11	354,6	0,0695	25	81,4	0,1070	1,54	1,221
123	11	300,0	0,0587	26	75,0	0,0900	1,53	1,225
124	11	510,0	0,1000	27	61,1	0,1510	1,51	1,204
125	11	100,7	0,0197	28	15,0	0,0300	1,52	1,206

127	11	299,2	0,0586	29	99,8	0,0950	1,62	1,229
128	11	424,0	0,0831	30	51,0	0,1260	1,52	1,203
126	11	392,0	0,0768	31	58,1	0,1160	1,51	1,205
127	11	638,5	0,1252	32	202,0	0,2000	1,60	1,230
128	11	502,6	0,0985	33	48,8	0,1500	1,52	1,207
129	11	639,3	0,1253	34	82,1	0,1900	1,52	1,205
130	11	181,5	0,0356	35	43,1	0,0540	1,52	1,205
131	11	333,7	0,0654	36	41,8	0,1000	1,53	1,209
132	11	530,0	0,1039	37	82,1	0,1570	1,51	1,204
133	11	218,4	0,0428	38	63,3	0,0670	1,56	1,235
134	8,0	238,8	0,0340	3	19,4	0,0512	1,50	1,201
135	8,0	646,3	0,0922	14	67,4	0,1290	1,51	1,203
136	5,6	341,2	0,0340	3	19,4	0,0512	1,50	1,201
137	5,6	369,4	0,0368	14	27,0	0,0556	1,51	1,203
138	1,6	746,4	0,0213	3	12,1	0,0320	1,50	1,201
139	1,6	808,0	0,0230	14	16,8	0,0350	1,51	1,203

Tabela nr 3. Lepkość roztworów modyfikatorów otrzymanych według wynalazku oraz właściwości powłok otrzymanych z ich udziałem

Modyfikator z tab. nr 2	Lepkość roztworu modyfikatora, Pas ¹	Lepkość dyspersji z modyfikatorem, Pas ²	Odporność powłoki na wodę ³		Zmiana twardości powłoki, % ⁴
			Porównawcza	Wg przykładu	
1	0,456	0,3417	2(S5)	2(S3)	11
2	0,322	0,2903	4(S5)	2(S4)	8
3	0,368	0,3643	5(S4)	2(S2)	9
4	0,125	0,2984	3(S4)	3(S2)	5
5	0,577	0,2632	4(S4)	2(S4)	8
6	0,569	0,4563	4(S5)	3(S3)	10
7	0,846	0,3221	3(S5)	3(S2)	8
8	0,997	0,2812	5(S3)	2(S3)	8
9	0,385	0,9018	2(S4)	2(S2)	9
10	0,678	1,0748	2(S5)	2(S2)	5
11	1,087	1,6346	5(S2)	3(S2)	8
12	0,457	1,3236	3(S4)	2(S2)	10
13	0,479	1,5454	4(S2)	2(S2)	9
14	1,357	0,5759	2(S4)	2(S2)	5
15	0,500	9,0978	4(S5)	2(S3)	10
16	0,784	11,523	3(S5)	2(S3)	9
17	0,342	12,562	2(S4)	2(S2)	9
18	0,453	23,651	5(S2)	2(S2)	9
19	1,546	44,658	5(S3)	4(S2)	10
20	1,102	53,656	3(S4)	2(S3)	8
21	1,285	54,044	4(S5)	3(S3)	5
22	0,943	42,452	5(S2)	3(S2)	10
23	0,893	44,014	4(S2)	2(S2)	9

24	0,653	43,991	5(S2)	2(S2)	8
25	0,876	44,620	2(S5)	2(S2)	10
26	0,438	53,621	5(S2)	3(S2)	10
27	0,315	62,537	5(S3)	3(S2)	8
28	0,681	68,725	5(S2)	2(S2)	5
29	0,543	65,362	2(S4)	2(S2)	7
30	0,844	80,403	5(S3)	2(S3)	9
31	0,899	90,259	4(S2)	2(S2)	10
32	1,001	93,539	3(S5)	2(S3)	7
33	0,975	98,305	4(S5)	2(S4)	8
34	0,752	108,54	3(S4)	2(S3)	4
35	1,545	104,35	4(S2)	2(S2)	8
36	0,841	104,00	4(S2)	2(S2)	10
37	1,286	107,41	2(S5)	2(S2)	9
38	1,030	105,94	2(S4)	2(S2)	7
39	0,961	105,02	5(S3)	2(S3)	10
40	0,888	108,16	5(S2)	3(S2)	5
41	1,070	129,87	4(S2)	2(S2)	7
42	1,272	115,33	5(S2)	2(S2)	9
43	0,753	135,45	3(S4)	2(S3)	10
44	1,246	186,51	5(S2)	3(S2)	7
45	1,145	194,56	5(S2)	2(S2)	8
46	1,539	239,45	4(S5)	4(S2)	4
47	1,391	248,52	3(S5)	3(S3)	10
48	1,362	158,01	5(S3)	4(S2)	5
49	1,546	186,50	4(S2)	2(S2)	9
50	1,027	237,12	4(S3)	3(S2)	8
51	1,333	32,536	2(S5)	2(S2)	4
52	1,232	45,569	3(S4)	3(S2)	5
53	0,976	67,865	5(S2)	2(S2)	10
54	0,849	65,853	2(S4)	2(S2)	9
55	1,518	78,347	4(S5)	2(S4)	7
56	1,255	89,462	5(S3)	4(S3)	4
57	1,544	253,34	3(S4)	2(S3)	8
58	1,450	256,92	3(S5)	3(S3)	9
59	0,791	267,88	5(S2)	3(S2)	10
60	0,766	90,624	4(S2)	2(S2)	7
61	0,895	88,435	2(S4)	2(S2)	4
62	0,756	87,943	4(S5)	3(S3)	9
63	0,699	87,035	2(S4)	2(S2)	10
64	1,213	88,381	5(S3)	4(S2)	5
65	0,984	90,722	2(S5)	2(S3)	5
66	1,233	91,030	5(S2)	2(S2)	10

67	1,203	89,111	2(S4)	2(S2)	8
68	0,824	93,193	3(S4)	3(S2)	7
69	1,007	94,737	4(S2)	2(S2)	9
70	0,937	93,835	2(S4)	2(S3)	4
71	0,832	96,345	5(S3)	3(S3)	5
72	0,586	101,54	5(S2)	3(S2)	7
73	0,167	98,346	3(S5)	2(S3)	10
74	0,854	98,544	4(S5)	3(S4)	4
75	0,979	99,499	4(S2)	2(S2)	7
76	1,096	100,09	4(S2)	2(S2)	9
77	1,261	101,00	5(S2)	2(S2)	5
78	0,955	102,31	2(S5)	3(S3)	8
79	1,186	100,67	3(S4)	2(S3)	10
80	1,586	116,05	5(S2)	3(S2)	5
81	1,693	110,56	4(S3)	3(S2)	10
82	0,892	113,91	3(S5)	2(S3)	9
83	0,648	123,65	4(S3)	3(S2)	5
84	1,482	130,89	4(S2)	3(S2)	7
85	0,984	132,56	5(S3)	2(S3)	10
86	1,653	115,00	2(S4)	2(S3)	3
87	0,778	145,91	4(S5)	3(S3)	7
88	1,246	184,21	5(S2)	2(S2)	10
89	1,658	65,455	3(S4)	2(S3)	8
90	0,879	78,531	5(S2)	4(S2)	5
91	1,237	80,346	4(S2)	3(S2)	9
92	1,581	76,473	2(S5)	2(S3)	3
93	0,943	84,056	4(S3)	2(S3)	4
94	1,778	95,345	2(S4)	2(S2)	7
95	0,669	145,00	3(S5)	2(S4)	3
96	1,275	153,07	5(S2)	2(S2)	4
97	0,585	156,81	3(S4)	2(S4)	5
98	1,784	46,630	2(S5)	2(S4)	10
99	0,976	51,101	4(S5)	4(S3)	9
100	1,300	57,132	5(S3)	4(S3)	3
101	1,263	56,060	5(S2)	4(S2)	7
102	0,959	55,037	4(S2)	3(S2)	4
103	0,934	58,559	2(S4)	2(S3)	2
104	1,544	57,316	4(S3)	3(S3)	5
105	1,116	57,781	3(S5)	3(S3)	3
106	1,261	58,162	3(S4)	3(S3)	7
107	0,936	60,205	4(S2)	3(S2)	2
108	1,555	65,475	5(S2)	3(S2)	4
109	1,155	66,762	4(S3)	2(S3)	2

110	0879	70,252	4(S5)	2(S4)	3
111	1,256	24,536	2(S4)	2(S3)	7
112	1,104	65,480	4(S5)	2(S5)	4
113	1,493	63,085	5(S3)	3(S3)	2
114	1,302	61,156	3(S4)	3(S2)	5
115	1,457	67,240	5(S2)	4(S2)	3
116	1,551	55,550	4(S2)	3(S2)	4
117	1,282	34,129	3(S5)	3(S4)	1
118	1,007	40,782	4(S3)	3(S3)	2
119	0,899	56,256	4(S3)	2(S3)	4
120	1,225	58,543	5(S2)	3(S2)	1
121	1,439	62,349	4(S2)	3(S2)	3
122	1,114	65,676	2(S4)	2(S3)	2
123	1,525	67,837	4(S3)	2(S3)	4
124	1,196	59,345	4(S2)	3(S2)	5
125	0,998	78,492	5(S3)	5(S2)	3
127	0,979	89,213	4(S3)	3(S3)	4
128	1,984	38,283	2(S4)	3(S3)	1
126	0,998	41,525	3(S4)	2(S4)	2
127	1,349	47,624	4(S5)	3(S5)	3
128	1,386	45,238	4(S3)	3(S3)	4
129	1,335	46,891	3(S5)	2(S5)	1
130	1,454	56,326	4(S3)	3(S3)	1
131	1,337	78,891	5(S2)	4(S2)	3
132	1,195	85,496	4(S2)	3(S2)	4
133	1,684	90,345	4(S3)	3(S3)	2
134	0,935	5,1018	3(S4)	4(S3)	2
135	1,396	9,5801	5(S3)	3(S3)	3
136	2,501	3,0349	4(S3)	3(S3)	1
137	1,484	0,8404	4(S5)	3(S4)	2
138	5,025	0,3578	2(S4)	3(S3)	1
139	4,278	0,2945	4(S2)	3(S2)	4

- ¹ – lepkość roztworu modyfikatora w mieszaninie eteru n-butyłowego glikolu etylenowego z wodą demineralizowaną w stos. wag. 3/7. Stosunek wagowy modyfikator/mieszanina rozpuszczalników=2 /3
- ² – lepkość dyspersji poliuretanowej o lepkości pierwotnej 0,2513 Pas, przeznaczonej do otrzymywania powłok utwardzanych za pomocą promieniowania UV, po zmodyfikowaniu 1 g roztworu modyfikatora dodanego do 99 g wodnej dyspersji.
- ³ – ocenę wpływu modyfikatorów według wynalazku na odporność powłoki na wodę przeprowadzono w porównaniu z powłoką zawierającą asocjacyjny niejonowy modyfikator reologii syntezowany zgodnie z przykładem porównawczym według normy PN-EN ISO 4628-2,
- ⁴ – % zmiana twardości powłoki liczona w stosunku do twardości utwardzonej powłoki zawierającej roztwór modyfikatora otrzymanego zgodnie z przykładem porównawczym.

PEŁNOMOĆNIK INSTYTUTU
Chemii Przemysłowej
RZECZNIK PATENTOWY
[Signature]
1651 PULAWA, UL. POLSKA 10