

Blokowane poliizocyjaniany, sposób ich wytwarzania i zastosowanie

Przedmiotem wynalazku są blokowane poliizocyjaniany, sposób ich wytwarzania oraz ich zastosowanie jako środki sieciujące do wytwarzania poliuretanowych systemów proszkowych o zwiększonej hydrofobowości, oleofobowości, połysku oraz odporności na ścieranie i zarysowanie, przeznaczonych do stosowania w dziedzinie farb i lakierów proszkowych, w szczególności do malowania elementów metalowych eksploatowanych na zewnątrz pomieszczeń w różnych sektorach gospodarki.

10 Poliuretanowe powłokowe systemy proszkowe są znane i stosowane w praktyce. Typowy poliuretanowy system proszkowy zawiera stały składnik poliizocyjanianowy z zablokowanymi grupami izocyjanianowymi (PIC), stałą żywicę poliestrową lub poliakrylową zakończoną grupami hydroksylowymi, katalizator, środki pomocnicze, takie jak związki ułatwiające nanoszenie powłok, przyspieszające odgazowanie, zwiększające rozlewność oraz różne dodatki w zależności od zastosowania, takie jak pigmenty, napelniacze, inhibitory korozji, biocydy, antypireny, antyoksydanty.

15 Wszystkie składniki wchodzące w skład wyrobów proszkowych muszą mieć konsystencję stałą [Gillis de Lange P., *Powder coatings chemistry and technology*, Vincentz Network GmbH. Hannover, 2004; Spyrou E., *Powder coatings chemistry and technology*, Vincentz Network GmbH. Hannover, 2012]. Żywicę miesza się z zablokowanym poliizocyjanianem w takiej ilości, aby stosunek molowy grup hydroksylowych do izocyjanianowych wynosił od 1:1 do 1:1,05. Proces technologiczny wytwarzania systemów proszkowych składa się z następujących etapów: przygotowanie przedmieszki, wytlaczanie, chłodzenie, rozdrabnianie, proszkowanie, przesiewanie i pakowanie.

20 Gotowy wyrób powinien mieć średnicę ziaren w granicach 10^o – 150 μm. Wszystkie składniki muszą przed usieciowaniem ulec stopieniu (T_m ok. 110 – 120°C) w celu dokładnego wypełniania wolnych przestrzeni między ziarnami. Usieciowanie proszku następuje w wyniku reakcji odblokowanych grup izocyjanianowych z grupami hydroksylowymi żywicy, w temperaturze wyższej niż temperatura odblokowywania poliizocyjanianu.

30 Temperatura odblokowywania musi być jednak wyższa od temperatury topnienia surowców, aby podczas wytłaczania mieszanka została zhomogenizowana, ale nie zachodziło niekontrolowane jej sieciowanie. Proszek jest наносzony na podłoże najczęściej metodą zanurzania w złożu fluidalnym, elektrostatyczną (*Corona*) lub elektrokinetyczną (*Tribo*) za pomocą specjalnych

pistoletów. Jako środki sieciujące stosuje się blokowane diizocyjaniany lub poliizocyjaniany. Istotnymi czynnikami decydującymi bezpośrednio o przydatności PIC jako środka sieciującego są temperatura zeszklenia ($T_g = 55 - 90^\circ\text{C}$), temperatura topnienia ($T_m = 80 - 110^\circ\text{C}$) oraz zawartość grup izocyjanianowych ($C_{\text{NCO}} = 10 - 18\%$ wag.) [Chen A. T., Wojcik R. T., *Metal Finishing* 2000, 98, 143; US 2002095019]. PIC otrzymuje się głównie w celu zwiększenia funkcyjności składnika izocyjanianowego. Najczęściej poliizocyjaniany wytwarza się w reakcji diizocyjanianów ze związkami małowcząsteczkowymi zawierającymi dwie, trzy lub cztery grupy hydroksylowe (np. glikolem etylenowym, trimetylopropanem, trietanolaminą [DE 3 004 876] lub pentaerytrytolem), rzadziej aminowe np. diaminy [DE 3 143 060]. Można je także wytwarzać w wyniku trimeryzacji [DE 19729242], biuretyzacji [PL/EP 1524284] oraz w reakcji diizocyjanianów z uretanami z utworzeniem allofanianów [US 4 177 342]. PIC mogą być zablokowane zewnętrznie w wyniku reakcji grup $-\text{NCO}$ ze środkiem blokującym, najczęściej ϵ -kaprolaktamem, oksymem 2-butanonu, 3,5-dimetylopirazolem lub 1,2,4-triazolem albo wewnętrznie w wyniku dimeryzacji, biuretyzacji lub poprzez ugrupowania allofanianowe. Podczas utwardzania wyrobów zawierających zablokowany zewnętrznie PIC następuje emisja związku blokującego do atmosfery. Z tego powodu takie systemy nie mogą być stosowane do formowania powłok grubych (powyżej $60\ \mu\text{m}$), ponieważ w tych warunkach mogą pozostawać pęcherze po wydzielającym się środku blokującym. Niewielka ilość środka blokującego zawsze pozostaje trwale uwięziona w powłoce, co może być przyczyną jej żółknięcia z czasem. Utwardzanie systemów zawierających PIC zablokowane wewnętrznie jest bardziej ekologiczne.

Największe znaczenie komercyjne w systemach proszkowych mają PIC syntezowane z diizocyjanianu izoforonu (IPDI) zablokowane ϵ -kaprolaktamem [Spyrou E., *Powder coatings chemistry and technology*, Vincentz Network GmbH, Hannover, 2012]. Oprócz diizocyjanianu izoforonu na skalę przemysłową stosuje się alifatyczny diizocyjanian 1,6-heksametylenu (HDI) i diizocyjanian trimetyloheksametylenu (TMDI), cykloalifatyczny diizocyjanian 4,4'-dicykloheksylometanu (H_{12}MDI), 1,4-bis(izocyjanianometyleno)cykloheksan [US 4 375 539], 1,3,5-tris(izocyjanianometyleno)cykloheksan oraz aromatyczny 2,4- i 2,6-diizocyjanian toluilenu i 3,5-tris(izocyjanianometyleno)benzen [DE 3 128 743] i diizocyjanian m- i p-tetrametyloksylilenu (TMXDI). Należy podkreślić, że zastosowanie diizocyjanianów

aromatycznych do otrzymywania powłok, mimo niższej ceny, jest ograniczone ze względu na mniejszą odporność na czynniki atmosferyczne (zastosowanie tylko do powłok przeznaczonych do wewnątrz pomieszczeń).

Proces otrzymywania wewnętrznie zablokowanych PIC w wyniku dimeryzacji przebiega w dwóch etapach. Etap pierwszy polega na dimeryzacji diizocyjanianu w 5 obecności tris(dimetyloamino)fosfiny, natomiast drugi na reakcji zdimeryzowanego produktu z diolami i/lub monoalkoholami lub monoaminami, np. butan-1,4-diolem i/lub 2-etyloheksanolem i/lub dibutyloaminą [EP 0045996; Schmitt F., Wenning A., Weiss J.-V., *Prog. Org. Coat.* 1998, 34, 227]. Dotychczas, jedynie IPDI udało się 10 zdimeryzować z zadowalającą wydajnością otrzymując 99 % dimeru w stosunku do struktur izocyjanuranowych. Podczas dimeryzacji innych diizocyjanianów (HDI, TMDI czy H₁₂MDI), powszechnie stosowanych w systemach proszkowych, ze względu na równocześnieść chemiczną obu grup izocyjanianowych, zawsze tworzą się znaczne ilości (25 – 50 %) związków zawierających pierścienie izocyjanurowe i oksadiazynotriponowe 15 [Wenning A., Weiß J.-V., Grenda W., *Eur. Coat. J.* 1998, 4, 244]. Jednym z kierunków rozwoju współczesnych badań jest poszukiwanie wysoce selektywnych katalizatorów dimeryzacji oraz optymalizacja warunków reakcji w celu zwiększenia wydajności tworzenia się struktur uretidionowych.

Ze względu na fakt, że funkcyjność poliizocyjanianów zawierających grupy 20 uretidionowe jest mniejsza od 2, związki te wykazują mniejszą reaktywność podczas utwardzania w obecności powszechnie stosowanych katalizatorów cynoorganicznych (dilaurynian dibutylocyny (IV), oktanian cyny (II)) w porównaniu do PIC blokowanych zewnętrznie, a powłoki otrzymane z ich udziałem wykazują gorszą odporność na rozpuszczalniki i inne środki chemiczne. Zwiększenie szybkości reakcji sieciowania 25 systemów zawierających związki uretidionowe następuje w obecności acetyloacetonianu cynku (II) [EP 1137689] lub pochodnych amidyny, np. 1,2-dimetylotetrahydropirymidyny [EP 0803524].

Blokowanie wewnętrzne poprzez ugrupowania biuretowe lub allofanianowe zachodzi z większą wydajnością, reakcje te są odwracalne w niższej temperaturze 30 (temp. 150°C) w porównaniu do dimeryzacji (180°C), a otrzymane PIC mogą mieć funkcyjność powyżej 2 [PL/EP 1524284, US 4 177 342].

Bardzo duże znaczenie praktyczne, bez względu na obszar ich zastosowania mają powłoki hydrofobowe, które są łatwiejsze w czyszczeniu lub mogą być samooczyszczające się (*self-cleaning*) i dodatkowo charakteryzują się zwiększoną odpornością mechaniczną, chemiczną, termiczną i starzeniową. Powłoki z systemów poliuretanowych o zwiększonej hydrofobowości otrzymuje się w reakcji poliizocyjanianów z żywicami z wbudowanymi segmentami siloksanowymi lub fluoroalkilowymi albo w wyniku usieciowania specjalnie dobranych żywic poliizocyjanianami z podstawnikami fluoroalkilowymi lub siloksanowymi [Wu W., Zhu Q., Qing F., Han C. C.: *Langmuir* 2009, 25, 17; Wang L.-F.: *Polymer* 2007, 48, 894].

Jedną z metod syntezy hydrofobowych powłok poliuretanowych zawierających fluor było zastosowanie blokowanego PIC zsyntezowanego w reakcji perfluorowanego alkoholu z N,N-karbonylobiskaprolaktamem. W wyniku usieciowania żywicy poliestrowej takim PIC, powstała hydrofobowa powłoka, która charakteryzowała się kątem zwilżania dla wody równym 125° przy 2 % zawartości fluoru, podczas gdy kąt zwilżania dla powłoki niemodyfikowanej wynosił 87° [Van Ravenstein L., Ming W., Van de Grampel R. D., Van der Linde R., De With G., Loontjens T., Thüne P. C., Niemantsverdriet J. W., *Macromolecules* 2004, 37, 408-413]. Innym przykładem hydrofobizacji powłok może być użycie poliizocyjanianów zawierających fluorowane podstawniki zsyntezowanych w wyniku reakcji poliizocyjanuranów z fluorowanymi alkoholami [Ming W., Melis F., Grampel R. D., Ravenstein L., Tian M., Linde R.: *Prog. Org. Coat.* 2003, 48, 316-321].

Perfluorowane alkohole zostały także zastosowane do otrzymywania termoplastycznych poliuretanowych lakierów proszkowych w wyniku reakcji z HDI, a następnie akrylanem hydroksyetylu, uwodornionym bisfenolem A oraz dekan-1,10-diolem jako przedłużaczem łańcucha [WO 2013/096195].

Wbudowanie perfluorowanego polioksypropylenoalkoholu o masie cząsteczkowej 757 g/mol (30,9 %) do poliizocyjanianów zawierających grupy allofanianowe w wyniku reakcji z HDI (61,7 %) i butan-1-olem (7,4 %) w obecności oktanianu cyny w celu zmniejszenia SEP powłok ujawniono w opisie patentowym US 5541281. SEP powłok otrzymanych z lakierów rozpuszczalnikowych dwuskładnikowych typu *high solids* z udziałem zsyntezowanych w ten sposób poliizocyjanianów i żywicy poliakrylowej zawierającej grupy hydroksylowe wynosiła $19,4 \text{ mJ/m}^2$, natomiast powłoki niemodyfikowanej $43,3 \text{ mJ/m}^2$. Obniżenie SEP do takiej samej wartości uzyskano także dla powłok powstałych w wyniku usieciowania żywicy poliakrylowej poliizocyjanianem z

ugrupowaniami allofanianowymi i wbudowanym fluorowanym monoalkoholem o masie cząsteczkowej 452 g/mol [US 5576411].

W patencie US 5747629 opisano sposób otrzymywania powłok poliuretanowych typu *high solids* powstałych w wyniku usieciowania żywicy poliestrowej poliizocyjanianem z grupowaniami allofanianowymi i wbudowanym fluorowanym monoalkoholem o masie cząsteczkowej 570 g/mol. SEP uzyskanych w ten sposób powłok wynosiła 16,8 mJ/m² w przypadku zastosowania poliizocyjanianu zsyntezowanego z HDI, natomiast dla poliizocyjanianu zsyntezowanego z IPDI SEP powłok była równa 18,4 mJ/m² przy zawartości fluoru 0,1 %, podczas gdy SEP powłoki niezawierającej fluoru wynosiła 31,5 mJ/m².

Sposób otrzymywania żywic poliestrowych zawierających grupy karboksylowe i fluorowane podstawniki do lakierów proszkowych w wyniku reakcji polikondensacji butano-1,4-diolu, bezwodnika izoftalowego i produktu poliaddycji 1H,1H,7H-dodekafluoro-1-heptanolu z epichlorohydryną został opisany w pracy Xiong i współpracowników [Xiong J., Jin Y., Shentu B., Weng Z., *J. Coat. Technol. Res.* 10 (5) 621–629, 2013]. SEP powłok otrzymanych w wyniku usieciowania tych żywic za pomocą TGIC zmniejszyła się z 42 mJ/m² dla powłok niezawierających fluoru do 22 mJ/m² dla powłok o zawartości fluoru równej 1 %. Powłoki o zawartości fluoru powyżej 1 % nie wykazywały obniżenia SEP poniżej 22 mJ/m².

W przypadku powłok otrzymywanych z jonomerów poliuretanowych oprócz użycia fluorowych pochodnych diizocyjanianów, czy polioli, stosuje się fluorowane przedłużacze łańcucha, np. 2,2,3,3-tetrafluorobutan-1,4-diol [Król P., Król B., Pielichowska K., Pikus S., *Colloid Polym Sci.* 2011; 289(15-16): 1757–1767]. SEP kationomerów zsyntezowanych z HDI, glikolu poli(oksyetylenowego) o Mn = 600 g/mol, N-metylodietanoloaminy i butan-1,4-diolu uległa obniżeniu z 40 mJ/m² do 30 mJ/m² w przypadku gdy 15% butan-1,4-diolu zastąpiono 2,2,3,3-tetrafluorobutan-1,4-diolem.

Dotychczas w literaturze nie opisano sposobu modyfikacji blokowanych PIC zawierających ugrupowania biuretowe fluorowanymi polioliami oraz ich zastosowania jako środków sieciujących do systemów proszkowych.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że znaczny wzrost hydrofobowości powłok proszkowych można osiągnąć dzięki zastosowaniu jako środków sieciujących

blokowanych poliizocyjanianów zawierających wiązania biuretowe modyfikowanych fluorowanymi polioliolami.

Celem wynalazku jest dostarczenie nowych blokowanych poliizocyjanianów oraz sposobu ich wytwarzania do zastosowania przy wytwarzaniu udoskonalonych systemów proszkowych. Blokowane poliizocyjaniany po usieciowaniu typowymi żywicami stosowanymi do systemów proszkowych dostępnymi w handlu pozwalają uzyskać poliuretanowe powłoki o większej hydrofobowości, dużej trwałości i innych cennych właściwościach, np. wyższym połysku, oleofobowości, lepszej odporności na ścieranie, zarysowanie i czynniki atmosferyczne w porównaniu do wyrobów sieciowanych typowymi poliizocyjanianami stosowanymi do farb i lakierów proszkowych.

Przedmiotem wynalazku są blokowane poliizocyjaniany charakteryzujące się tym, że zawierają fluorowany polioliol, składnik izocyjanianowy i środek blokujący.

Korzystnie jako fluorowany polioliol blokowane poliizocyjaniany zawierają liniowy polioliol z bocznymi grupami fluoroalkoksyłowymi zakończony obustronnie grupami hydroksyłowymi o masie cząsteczkowej w zakresie 500 do 15000, korzystnie 800 do 12000, szczególnie korzystnie 1200 do 1950.

Korzystnie składnik izocyjanianowy jest wybrany z grupy obejmującej diizocyjanian izoforonu (IPDI), diizocyjanian 1,6-heksametylenu (HDI), diizocyjanian 2,2,4- i 2,4,4-trimetylo-1,6-heksametylenu (TMDI), diizocyjanian 4,4'-dicykloheksylometanu (H_{12} MDI), 1,4-bis(izocyjanianometyleno)cykloheksan, 1,3,5-tris(izocyjanianometyleno)cykloheksan, 2,4- i 2,6-diizocyjanian toluilenu, 3,5-tris(izocyjanianometyleno)benzen i diizocyjanian m- i p-tetrametyloksylilenu (TMXDI).

Korzystnie środek blokujący jest wybrany z grupy obejmującej ϵ -kaprolaktam, malonian dietylu, oksymy lub 3,5-dimetylopirazol.

Korzystnie blokowane poliizocyjaniany zawierają fluorowany polioliol w ilości 5 do 32 % wag, korzystnie 15 do 25 % wag., składnik izocyjanianowy w ilości 45 do 65 % wag., korzystnie 53 do 57 % wag. i środek blokujący w ilości 22 do 31 % wag., korzystnie 22 do 28 % wag.

Korzystnie blokowane poliizocyjaniany zawierają 19,0 % wag. fluorowanego polioliolu, 55,2 % wag. diizocyjanian izoforonu i 25,8 % wag. ϵ -kaprolaktamu.

Korzystnie lepkość blokowanych poliizocyjanianów w temperaturze 140°C wynosi 20 do 25 Pa·s przy szybkości ścinania 200 s⁻¹.

Przedmiot wynalazku stanowi również sposób wytwarzania blokowanych poliizocyjanianów do poliuretanowych systemów proszkowych polegający na tym, że:

- a) monomery składnika izocyjanianowego poddaje się reakcji w obecności środka biuretyzującego do wytworzenia mocznikopoliizocyjanianu,
- b) prowadzi się biuretyzację mocznikopoliizocyjanianu wytworzonego w etapie a),
- c) przeprowadza się addycję fluorowanego polioliu zakończonego obustronnie grupami hydroksylowymi do grup izocyjanianowych poliizocyjanianu,
- d) blokuje się wolne grupy izocyjanianowe poliizocyjanianu środkiem blokującym.

Korzystnie w etapie a) umieszcza się składnik izocyjanianowy i co najmniej dwa katalizatory w ilości 0,10 do 0,15 % wag. w reaktorze i powoli dozuje się środek biuretyzujący w ilości 0,4 do 0,1 mol na 1 mol składnika izocyjanianowego, korzystnie 0,3 do 0,2 mol na 1 mol składnika izocyjanianowego.

Korzystnie w etapie b) mieszaninę ogrzewa się do temperatury nie niższej niż 140°C, korzystnie 140 do 150°C i utrzymuje w tej temperaturze do biuretyzacji składnika izocyjanianowego.

Korzystnie w etapie c) dozuje się fluorowany polioli w ilości 1 do 40 % wag., korzystnie 3 do 25 % wag.

Korzystnie w etapie d) wprowadza się środek blokujący w temperaturze nie niższej niż 65°C, korzystnie 80 do 90°C, aż do zaniku wolnych grup izocyjanianowych.

Korzystnie stosuje się składnik izocyjanianowy wybrany z grupy obejmującej diizocyjanian izoforonu (IPDI), diizocyjanian 1,6-heksametylenu (HDI), diizocyjanian 2,2,4- i 2,4,4-trimetylo-1,6-heksametylenu (TMDI), diizocyjanian 4,4'-dicykloheksylometanu (H₁₂MDI), 1,4-bis(izocyjanianometyleno)cykloheksan, 1,3,5-tris(izocyjanianometyleno)cykloheksan, 2,4- i 2,6-diizocyjanian toluilenu, 3,5-tris(izocyjanianometyleno)benzen i diizocyjanian m- i p-tetrametyloksylilenu (TMXDI).

Korzystnie jako katalizator stosuje się związek organiczny fosforu, związek metaloorganiczny lub związek aminowy wybrany z grupy obejmującej fosforan dibutyli, dilaurynian dibutylocyny, oktanian cyny, trietyloaminę i trietylenodiaminę.

Korzystnie jako środek biuretyzujący stosuje się wodę, kwas mrówkowy lub alkohole.

Korzystnie jako fluorowany polioli stosuje się liniowy polioli z bocznymi grupami fluoroalkoksyłowymi zakończony obustronnie grupami hydroksyłowymi o masie cząsteczkowej w zakresie 500 do 15000, korzystnie 800 do 12000, szczególnie korzystnie 1200 do 1950.

Korzystnie jako środek blokujący stosuje się środek wybrany z grupy obejmującej ϵ -kaprolaktam, malonian dietylu, oksymy lub 3,5-dimetylopirazol.

Korzystnie lepkość poliizocyjanianów w temperaturze 140°C wynosi 20 do 25 Pa·s przy szybkości ścinania 200 s⁻¹.

Przedmiotem wynalazku są również blokowane poliizocyjaniany wytworzone sposobem jak określono powyżej.

Przedmiotem wynalazku są także poliuretanowe systemy proszkowe zawierające blokowane poliizocyjaniany jak określono powyżej.

Przedmiot wynalazku stanowi również zastosowanie blokowanych poliizocyjanianów jak określono powyżej do wytwarzania poliuretanowych systemów proszkowych.

Zgodnie z ujawnieniem, otrzymywanie poliuretanowych lakierów proszkowych o zwiększonej hydrofobowości obejmuje zatem syntezę modyfikowanego PIC oraz wytworzenie z jego udziałem lakieru proszkowego.

Synteza modyfikowanego PIC składa się z następujących etapów: a) 5 wytworzenia mocznikopoliizocyjanianu, b) jego biuretyzacji, c) addycji fluorowanego polioli oraz d) blokowania końcowych grup izocyjanianowych. Wszystkie etapy procesu syntezy modyfikowanego PIC prowadzi się w tym samym reaktorze, przeznaczonym do typowych syntez chemicznych, zaopatrzonym w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr, płaszcz grzejny i doprowadzenie azotu.

10 W etapie a) w reaktorze umieszcza się diizocyjanian i co najmniej dwa katalizatory w ilości 0,10 do 0,15 % wag., i powoli dozuje środek biuretyzujący w ilości 0,4 do 0,1 mola, korzystnie 0,3 do 0,2 mola na 1 mol diizocyjanianu.

Jako składnik izocyjanianowy zgodnie z zaproponowaną procedurą mogą być użyte typowe diizocyjaniany stosowane w przemyśle farb i lakierów poliuretanowych, 15 np.: diizocyjanian izoforonu (IPDI), diizocyjanian 1,6-heksametyleny (HDI), diizocyjanian 2,2,4- i 2,4,4-trimetylo-1,6-heksametyleny (TMDI), diizocyjanian 4,4'-dicykloheksylometanu (H₁₂MDI), 1,4-bis(izocyjanianometyleno)cykloheksan, 1,3,5-

tris(izocyjanianometyleno)cykloheksan, 2,4- i 2,6-diizocyjanian toluilenu, 3,5-tris(izocyjanianometyleno)benzen i diizocyjanian m- i p-tetrametyloksylilenu (TMXDI).

Jako katalizatory mogą być użyte powszechnie znane w przemyśle poliuretanów związki metaloorganiczne, np.: dilaurynian dibutylocyny, oktanian cyny, aminy, np. 5 trietyloamina, trietylenodiamina lub związki fosforu, np. fosforan dibutyli.

Środkiem biuretyzującym może być woda, kwas mrówkowy lub alkohole. Po wprowadzeniu środka biuretyzującego postęp reakcji kontroluje się np. metodą miareczkowania acydymetrycznego oznaczając zawartość nieprzereagowanych grup -NCO.

10 Po zakończeniu etapu a), w etapie b) mieszaninę w reaktorze ogrzewa do temperatury nie niższej niż 140°C, korzystnie do temperatury 140 do 150°C i utrzymuje w tej temperaturze, aż nastąpi biuretyzacja IC. Biuretyzacja przebiega w dwóch etapach. Etap pierwszy to tworzenie wiązań mocznikowych. W tym etapie temperatura może być niższa niż 140°C, przy czym najniższa temperatura to 60°C, czas trwania etapu to 2 15 godz. Drugi etap to właściwa biuretyzacja. W tym etapie temperatura nie może być niższa niż 140°C, poniżej tej temperatury reakcja nie zachodzi, czas trwania etapu to 4 do 6 godz. Łączny zakres czasowy procesu biuretyzacji (etap pierwszy i etap drugi) to 6 do 8 godzin.

W etapie c) dozuje się fluorowany polioliol w ilości 1 do 40 % wag., korzystnie 3 20 do 25 % wag. Preferowane jest zastosowanie liniowych poliolioli z bocznymi grupami fluoroalkoksyłowymi zakończonych obustronnie grupami hydroksylowymi, o masie cząsteczkowej w zakresie 500 do 15000, korzystnie 800 do 12000, szczególnie korzystnie 1200 do 1950. Użycie fluorowanego polioliolu o większej masie cząsteczkowej jest szczególnie korzystne dlatego, że związek ten wbudowuje się do łańcucha 25 poliizocyjanianu poprzez wiązania uretanowe utworzone w wyniku reakcji grup hydroksylowych usytuowanych na końcach jego łańcucha i w związku z tym dłuższe segmenty pochodzące od polioliolu mają większą możliwość ruchliwości i migracji ku powierzchni tworzonej powłoki, nadając jej właściwości typowych dla związków fluorowanych.

30 W etapie d) blokuje się wolne grupy -NCO wprowadzając środek blokujący w temperaturze nie niższej niż 65°C, korzystnie 80 do 90°C, i utrzymuje w tej temperaturze aż do zaniku grup -NCO. Do blokowania grup -NCO mogą być użyte

powszechnie znane w przemyśle poliuretanowych farb i lakierów proszkowych środki blokujące, np.: ϵ -kapolaktam, malonian dietylu, typowe oksymy lub 3,5-dimetylopirazol.

5 Gotowy produkt w postaci żywicznej wylewa się z reaktora na gorąco, chłodzi do temperatury pokojowej i rozdrabnia.

Szczególną zaletą opracowanych systemów proszkowych według wynalazku jest ich podatność na przetwarzanie i aplikację za pomocą dostępnych w handlu metod, znanych w technice aplikacji powłok proszkowych.

10 W celu wytworzenia lakieru proszkowego modyfikowany PIC miesza się z typową żywicą poliestrową przeznaczoną do farb i lakierów proszkowych poliuretanowych o L_{OH} w zakresie 30 - 45, korzystnie 35 - 40 mg KOH/g, $T_g = 50 - 65^\circ C$, korzystnie 55 - 60 $^\circ C$, np. Rucote 102 lub Sirales 6110 oraz dodatkami ułatwiającymi odgazowanie, katalizatorem i dodatkami zwiększającymi rozlewność. Odważone surowce wstępnie się mieli, np. przy pomocy młynka elektrycznego, a
15 następnie otrzymany proszek wytłacza. Wytłoczoną mieszankę kruszy się i mieli w młynie, a następnie w celu wyeliminowania zbyt dużych cząstek przesiewa przez sito o średnicy oczek w zakresie 30 - 200 μm , korzystnie 60 - 150 μm . Gotowy lakier może zostać użyty do malowania różnych elementów przeznaczonych do eksploatacji na zewnątrz pomieszczeń, np. za pomocą specjalnych pistoletów metodą CORONA lub
20 TRIBO lub innymi technikami. W przypadku aplikacji lakieru metodą TRIBO należy zastosować dodatek ułatwiający przyjmowanie ładunku elektrycznego. Pomalowane elementy należy umieścić w piecu w temperaturze 140 - 190 $^\circ C$ na czas 10 - 30 minut w celu utwardzenia powłok.

Systemy proszkowe otrzymane zgodnie z wynalazkiem są przezroczyste i
25 bezbarwne. W przypadku konieczności barwienia można wprowadzić do nich typowe pigmenty stosowane w przemyśle systemów proszkowych, np. biel tytanową rutyłową TiO_2 .

Wynalazek bardziej szczegółowo przedstawiono za pomocą następujących przykładów wykonania wynalazku.

Przykład 1

Sposób syntezy poliizocyjanianu (przykład porównawczy)

Do kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr, wkraplacz i rurkę z doprowadzeniem azotu wprowadzono diizocyjanian izoformonu (111,10 g; 0,500 mola) oraz katalizatory: dilaurynian dibutylocyny oraz fosforan dibutyłu (po 0,11 g; 0,1 % wag. w przeliczeniu na diizocyjanian). Przy pomocy wkraplacza do mieszaniny dozowano w czasie 0,5 godziny kwas mrówkowy (5,75 g; 0,125 mola), w temperaturze 25°C. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę reakcyjną podgrzano do 60°C i utrzymywano w tej temperaturze przy intensywnym mieszaniu do momentu, aż zawartość grup izocyjanianowych obniżyła się do 27 % wag. Po tym czasie zwiększono temperaturę do 140°C. Mieszaninę reakcyjną utrzymywano w tej temperaturze przy intensywnym mieszaniu do momentu, aż zawartość grup izocyjanianowych w mieszaninie reakcyjnej obniżyła się do 19 % wag. Po ochłodzeniu mieszaniny do 65°C dodano ε-kaprolaktam (49,74 g; 0,440 mola) i utrzymywano w temperaturze 65°C przy intensywnym mieszaniu do zaniku grup izocyjanianowych. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej otrzymano słomkowożółty, przezroczysty poliizocyjanian o konsystencji stałej o następującej charakterystyce:

Zawartość grup NCO po odblokowaniu – 19,0 % wag.,
 Średnia funkcyjność (oznaczona metodą chromatografii żelowej (GPC)) – 3,87,
 Lepkość w temp. 140°C – 20 Pa·s przy szybkości ścinania 200 s⁻¹.

Przykład 2

Sposób syntezy poliizocyjanianu modyfikowanego fluorowanym poliolem

Do kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr, wkraplacz i rurkę z doprowadzeniem azotu wprowadzono diizocyjanian izoformonu (111,10 g; 0,500 mola) oraz katalizatory: dilaurynian dibutylocyny oraz fosforan dibutyłu (po 0,11 g; 0,1 % wag. w przeliczeniu na diizocyjanian). Przy pomocy wkraplacza do mieszaniny dozowano w czasie 0,5 godziny kwas mrówkowy (5,75 g; 0,125 mola), w temperaturze 25°C. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę reakcyjną utrzymywano w temperaturze 60°C przy intensywnym mieszaniu do momentu, aż zawartość grup izocyjanianowych obniżyła się do 27 % wag. Po tym czasie podwyższono temperaturę do 140°C. Mieszaninę reakcyjną utrzymywano w tej temperaturze przy intensywnym mieszaniu do momentu, aż zawartość grup

izocyjanianowych obniżyła się do 19 % wag. W kolejnym etapie mieszaninę reakcyjną ochłodzono do temperatury 80°C i wdozowano fluorowany polioliol PolyFox PF-6520 (firmy OMNOVA Solutions) (37,1 g). Mieszaninę reakcyjną utrzymywano w tej temperaturze przy intensywnym mieszaniu do momentu, aż zawartość grup
 5 izocyjanianowych obniżyła się do 12,9 % wag. Po ochłodzeniu mieszaniny do 65°C dodano ε-kaprolaktam (50,18, g; 0,44 mola) i utrzymywano w temperaturze 65°C przy intensywnym mieszaniu do zaniku grup izocyjanianowych. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej otrzymano słomkowożółty, przezroczysty poliizocyjanian o konsystencji stałej o następującej charakterystyce:

- 10 Zawartość grup NCO – 12,9 % wag.
 Średnia funkcyjność (GPC) – 3,41
 Lepkość w temp. 140°C – 25 Pa·s przy szybkości ścinania 200 s⁻¹,
 Zawartość fluorowanego polioliolu – 19,0 % wag.

Zgodnie z powyższym opisem skład blokowanego poliizocyjanianu jest następujący:

- 15 IPDI - 55,2 % wag., fluorowany polioliol - 19,0 % wag., ε-kaprolaktam - 25,8 % wag.

Przykład 3

Sposób syntezy poliizocyjanianu modyfikowanego fluorowanym polioliolem

Do kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr, wkraplacz i rurkę z doprowadzeniem azotu wprowadzono diizocyjanian izoforonu
 20 (111,10 g; 0,500 mola) oraz katalizatory: dilaurynian dibutylocyny oraz fosforan dibutyli (po 0,11 g; 0,1 % wag. w przeliczeniu na diizocyjanian). Przy pomocy wkraplacza do mieszaniny dozowano w czasie 0,5 godziny kwas mrówkowy (5,75 g; 0,125 mola), w temperaturze 25°C. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę reakcyjną utrzymywano w temperaturze 60°C przy intensywnym mieszaniu do momentu, aż
 25 zawartość grup izocyjanianowych obniżyła się do 27 % wag. Po tym czasie podwyższono temperaturę do 140°C. Mieszaninę reakcyjną utrzymywano w tej temperaturze przy intensywnym mieszaniu do momentu, aż zawartość grup izocyjanianowych obniżyła się do 19 % wag. W kolejnym etapie mieszaninę reakcyjną ochłodzono do temperatury 80°C i wdozowano fluorowany polioliol PolyFox PF-6520
 30 (firmy OMNOVA Solutions) (76,0 g). Mieszaninę reakcyjną utrzymywano w tej temperaturze przy intensywnym mieszaniu do momentu, aż zawartość grup izocyjanianowych obniżyła się do 10,9 % wag. Po ochłodzeniu mieszaniny do 65°C

5 dodano ϵ -kaprolaktam (53,68 g; 0,48 mola) i utrzymywano w temperaturze 65°C przy intensywnym mieszaniu do zaniku grup izocyjanianowych. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej otrzymano słomkowożółty, przezroczysty poliizocyjanian o konsystencji stałej o następującej charakterystyce:

- 5 Zawartość grup NCO – 10,9 % wag.
Zawartość fluorowanego polioliu – 32,0 % wag.

Zgodnie z powyższym opisem skład blokowanego poliizocyjanianu jest następujący: IPDI - 45,4 % wag., fluorowany polioliol - 32,0 % wag., ϵ -kaprolaktam - 22,6 % wag.

Przykład 4

- 10 Sposób syntezy poliizocyjanianu modyfikowanego fluorowanym polioliem

Do kolby trój szyjnej zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr, wkraplacz i rurkę z doprowadzeniem azotu wprowadzono diizocyjanian izoformonu (111,10 g; 0,500 mola) oraz katalizatory: dilaurynian dibutylocyny oraz fosforan dibutyli (po 0,11 g; 0,1 % wag. w przeliczeniu na diizocyjanian). Przy pomocy wkraplacza do mieszaniny dozowano w czasie 0,5 godziny kwas mrówkowy (5,75 g; 0,125 mola), w temperaturze 25°C. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę reakcyjną utrzymywano w temperaturze 60°C przy intensywnym mieszaniu do momentu, aż zawartość grup izocyjanianowych obniżyła się do 27 % wag. Po tym czasie podwyższono temperaturę do 140°C. Mieszaninę reakcyjną utrzymywano w tej temperaturze przy intensywnym mieszaniu do momentu, aż zawartość grup izocyjanianowych obniżyła się do 19 % wag. W kolejnym etapie mieszaninę reakcyjną ochłodzono do temperatury 80°C i wdozowano fluorowany polioliol PolyFox PF-6520 (firmy OMNOVA Solutions) (8,4 g). Mieszaninę reakcyjną utrzymywano w tej temperaturze przy intensywnym mieszaniu do momentu, aż zawartość grup izocyjanianowych obniżyła się do 16,3 % wag. Po ochłodzeniu mieszaniny do 65°C dodano ϵ -kaprolaktam (51,0 g; 0,45 mola) i utrzymywano w temperaturze 65°C przy intensywnym mieszaniu do zaniku grup izocyjanianowych. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej otrzymano słomkowożółty, przezroczysty poliizocyjanian o konsystencji stałej o następującej charakterystyce:

- 30 Zawartość grup NCO – 16,3 % wag.
Zawartość fluorowanego polioliu – 5,0 % wag.

Zgodnie z powyższym opisem skład blokowanego poliizocyjanianu jest następujący:
IPDI - 64,5 % wag., fluorowany polioliol - 5,0 % wag., ε-kaprolaktam - 30,5 % wag.

Przykład 5

Sposób wytwarzania lakieru proszkowego

- 5 Lakiery proszkowe wykonano mieszając wytworzony sproszkowany poliizocyjanian (142,47 g wytworzonego wg przykładu 2; 166,23 g wytworzonego wg przykładu 3; 110,97 g wytworzonego wg przykładu 4) z żywicą poliestrową Sirales 6110 (552,00 g), środkiem ułatwiającym rozlewność (Resiflow PH-240 (3%)) i środkami ułatwiającymi odgazowanie (WorleèAdd 902 (1,5 %) i benzoiną (1%)).
- 10 Zmieszane składniki wstępnie mielono, a następnie wytlaczano na wytlaczarce dwuślimakowej współbieżnej w temperaturze 125°C przy szybkości obrotów ślimaków 150 rpm i ponownie mielono w młynie palcowym przy szybkości obrotów rotora równej 11000 rpm. Zmielony proszek przesiewano za pomocą przesiewacza wibracyjnego na sicie o średnicy oczek 100 µm.

15 Przykład 6

Sposób wykonania powłok z lakieru proszkowego

- Powłoki wykonano nanosząc przesianą frakcję proszku metodą elektrostatyczną za pomocą pistoletu ręcznego PEM X-1 z wbudowaną elektrodą oraz sterownika EPG Sprint X na znormalizowane płytki stalowe i utwardzając w temperaturze 180°C w
- 20 czasie 20 min.

Zawartość procentową fluorowanego polioliolu i fluoru w powłokach wykonanych przy użyciu lakierów proszkowych wytworzonych z poliizocyjanianów otrzymanych wg przykładów 2, 3 i 4 zestawiono w poniższej tabeli 1.

Tabela 1

| | Lakier wytworzony z poliizocyjanianu wg przykładu 2 | Lakier wytworzony z poliizocyjanianu wg przykładu 3 | Lakier wytworzony z poliizocyjanianu wg przykładu 4 |
|--|---|---|---|
| Zawartość fluorowanego polioliolu w powłoce, % | 1,0 | 5,0 | 10,0 |
| Zawartość fluoru w powłoce, % | 0,4 | 2,0 | 4,0 |

Próbki lakierów proszkowych i powłok otrzymane według przedstawionych powyżej przykładów wykonania wynalazku charakteryzowały się właściwościami przedstawionymi poniżej w tabeli 2, w której zestawiono je z właściwościami próbki porównawczej. Dane przedstawione w tabeli 2 potwierdzają uzyskanie korzystniejszych 5 właściwości powłok z lakieru proszkowego wytworzonego z zastosowaniem poliizocyjanianu modyfikowanego fluorowanym poliolem w porównaniu z powłokami wytworzonymi z zastosowaniem typowych poliizocyjanianów.

Tabela 2

| mierzony parametr | próbka porównawcza | 1% fluorowanego polioliu PolyFox PF- 6520 | 5% fluorowanego polioliu PolyFox PF-6520 | 10% fluorowanego polioliu PolyFox PF-6520 |
|---|--------------------|---|--|---|
| chropowatość (Ra/Rz), μm | 0,41/2,29 | 0,39/1,91 | 0,19/1,18 | 0,29/2,10 |
| połysk, 60°, % | 75,3 | 76,4 | 80,9 | 69,6 |
| kąt zwilżania dla wody, deg | 90,6 | 96,26 | 104,3 | 96,67 |
| kąt zwilżania dla n-dekanu, deg | 9,6 | 14,6 | 15,3 | 13,3 |
| swobodna energia powierzchniowa, mJ/m^2 | 39,19 | 33,43 | 22,35 | 33,64 |
| odporność na ścieranie, $\text{kg}/\mu\text{m}$ | 3,11 | 3,89 | 4,10 | 3,68 |
| odporność na zarysowanie, g | 350 | 500 | 600 | 600 |
| twardość względna | 0,81 | 0,85 | 0,87 | 0,86 |
| tłoczność, mm | 11,2 | 11,21 | 11,10 | 11,22 |
| przyczepność do podłoża stalowego, skala 0-5 (0-najlepsza, 5-najgorsza) | 0 | 0 | 0 | 2 |

Wynalazek znajduje zastosowanie w szczególności w przemyśle motoryzacyjnym (malowanie karoserii i części samochodów, ram rowerów i motocykli), budownictwie (malowanie blach przeznaczonych na pokrycia dachowe, malowanie elewacji, metalowych konstrukcji budowlanych, np. przeznaczonych na mosty, barierki ochronnych), przemyśle okrętowym (malowanie den statków), maszynowym (malowanie części maszyn), energetycznym (malowanie gazociągów i innych instalacji przesyłowych, np. ropę), lotniczym (malowanie zewnętrznych części statków powietrznych), zbrojeniowym (malowanie broni palnej), górniczym (malowanie kombajnów ścianowych) i rolniczym (malowanie kombajnów i maszyn rolniczych).

Zgłaszający: Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza

Pełnomocnik:


mgr Elżbieta Pietruszyńska
RZECZNIK PATENTOWY