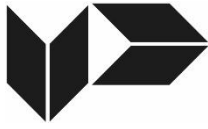


(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 442349 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku (z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **442349**

(22) Data zgłoszenia: **2022.09.22**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.03.25 BUP 13/2024**

(51) MKP:

C09D 5/08 (2006.01)

C09D 7/61 (2018.01)

C09D 175/04 (2006.01)

E01F 9/00 (2016.01)

(71) Zgłaszający:

**PWE TECHNOLOGIE SPÓŁKA
Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(-y):

**MARLENA ROGUSZEWSKA, Warszawa, PL
GABRIEL ROKICKI, Warszawa, PL
PAWEŁ PARZUCHOWSKI, Warszawa, PL
DAMIAN TKACZ, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Mieczysław Fronczek, Łomża, PL

(54) Tytuł:

Kompozycja epoksydowo-poliuretanowa i sposób jej wytwarzania

(57) Skrót opisu:

Przedmiotem zgłoszenia jest kompozycja epoksydowo poliuretanowa zawierająca żywicę epoksydową na bazie bisfenolu A w ilości od 8,0% do 30,0% wagowych, kwas rycynolowy w ilości od 11,5% do 38,0% wagowych, kwas benzoesowy w ilości od 0,5% do 7,0% wagowych, glikol poli(oksypropylenowy) i/lub oligowęglanodiol lub diol polibutadienowy w ilości od 5,0% do 50,0% wagowych, polimeryczny diizocyjanian 4,4'-metylenodifenyłu (pMDI) w ilości od 17,0% do 40,0% wagowych, katalizator cynowy w ilości od 0,005% do 0,05% wagowych oraz napełniacze nieorganiczne w ilości od 5,0% do 30,0% wagowych. Przedmiotem zgłoszenia jest także sposób wytwarzania powyższej kompozycji polegający na tym, że w temperaturze 90°C – 110°C prowadzi się proces reakcji żywicy epoksydowej o liczbie od 0,41 do 0,54 mola grup epoksydowych z mieszaniną kwasów rycylinowego i benzoesowego w stosunku molowym od 9:1 do 7:3 w ilości stechiometrycznej w stosunku do grup epoksydowych żywicy w obecności katalizatora, po czym dodaje polioliol polieterowy oraz napełniacze nieorganiczne i poddaje się reakcji z polimerycznym diizocyjanianem metylenodifenyłu w obecności katalizatora cynowego. Wynalazek ma zastosowanie do wytwarzania kompozycji epoksydowo poliuretanowych.

Kompozycja epoksydowo-poliuretanowa i sposób jej wytwarzania

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja epoksydowo-poliuretanowa do wyrobu powłok lakierniczych i sposób jej wytwarzania.

Z opisu wynalazku P. P. 431219 pn. "Kompozycja epoksydowo-poliuretanowa i sposób jej wytwarzania" Znana jest z polskiego opisu P. 431219 pn. "Kompozycja epoksydowo-poliuretanowa i sposób jej wytwarzania" w którym ma żywicę epoksydową w ilości od 10 do 30 % wagowych, kwas rycynolowy w ilości od 15 do 45 % wagowych, glikol polioksypropylenowy lub/i oligowęglanodiol lub polibutadien w ilości od 5 do 55 % wagowych, polimeryczny diizocjanian 4,4' metylenodifenylu (pMDI) w ilości od 20 do 40 % wagowych, katalizator cynowy w ilości od 0,03 do 0,05 % wagowych oraz sposób jej wytwarzania polegający na tym, że w temperaturze od 90 do 110°C prowadzi się proces reakcji żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej od 0,41 do 0,54 z kwasem

rycynolowym w ilości stechiometrycznej w stosunku do grup epoksydowych żywicy w obecności katalizatora w postaci soli amoniowej do momentu spadku liczby kwasowej poniżej wartości 5 mg KOH/1 g próbki po czym dodaje polioliol polieterowy w ilości od 10 do 30 % wagowych i/lub oligowęgłanodiol w ilości od 10 do 50 % wagowych lub polibutadien w ilości od 10 do 30 % wagowych i poddaje się reakcji polimerycznym diizocyjanianem 4,4' metylenodifenylu (pMDI) w temperaturze otoczenia w obecności katalizatora cynowego przy czym stosunek mólów grup hydroksylowych do grup izocyjanianowych wynosi 0,9 – 1,2.

Z amerykańskiego opisu patentowego US 10060039 (2018) znana jest antykorozyjna kompozycja powłokowa do ochrony konstrukcji żelaznych i stalowych, w której cynk został zastosowany jako inhibitor korozji. W rozwiązaniu tym cynk jest stosowany jako pigment przewodzący w celu wytworzenia anodowej ochrony antykorozyjnej.

Znane jest rozwiązanie z opisu patentowego US 5712236 (1998), w którym w kompozycji czyszczącej do metali jako inhibitor korozji stosowany jest ortofosforan cynku.

Z publikacji Z. S. Petrovic, „Polyurethanes from Vegetable Oils”, Polym. Rev., 2008, 48, 109-155 znane jest rozwiązanie polegające na modyfikacji olejów roślinnych, takich jak olej sojowy, czy rzepakowy z wykorzystaniem ich wiązań nienasyconych w biodnawialne poliiole, które w reakcji z diizocyjanianami prowadzą

do nowych grup poliuretanów. Prostszy rozwiązaniem jest znane z publikacji Z. Petrovic, D. Fajnik, „Preparation and Properties of Castor Oil Based Polyurethanes”, J. Appl. Polym. Sci. 1984, 29, 1031-1040 wykorzystanie olejów już posiadających w swojej budowie grupy hydroksylowe. Przykładem takiego oleju jest olej rycynowy. Ze względu na obecność więcej niż dwóch grup hydroksylowych w cząsteczce, niemodyfikowany olej rycynowy i jego pochodne wykorzystywane są produkcji poliuretanów. B. Suthar, D. Klempner, K.C. Frisch, Z. Petrovic, Z. Jelcic w publikacji: „Novel Dielectrics from IPNs derived from castor oil based polyurethanes”, J. Appl. Polym. Sci. 1994, 53, 1083-1090 opisali poliuretany na bazie surowego diizocyjanianu 4,4'-metylenodifenylu (MDI) i oleju rycynowego z napełniaczem stosowane do wytwarzania lakierów izolacyjnych do suchych transformatorów. Właściwości sieci poliuretanowej na bazie oleju rycynowego można dodatkowo modyfikować za pomocą różnych monomerów lub oligomerów tak, aby otrzymać wzajemnie przenikające się sieci polimerowe (IPN - Interpenetrating Polymer Networks) (B. Suthar, D. Klempner, K.C. Frisch, Z. Petrovic, Z. Jelcic, “Novel Dielectrics from IPNs derived from castor oil based polyurethanes”, J. Appl. Polym. Sci. 1994, 53, 1083-1090).

W publikacji: Z.S. Petrovic, I. Cvetkovic, D. Hong, X. Wan, W. Zhang, T. Abraham, J. Malsam, „Polyester polyols and polyurethanes from ricinoleic acid”, J. Appl. Polym. Sci., 2008, 108, 1184-1190 opisano diole na bazie oleju rycynowego otrzymywane

w reakcji transestryfikacji estru metylowego kwasu rycynolowego glikolem dietylenowym. Poliuretany bazujące na takich diolach i diizocyjanianie 4,4'-metylenodifenyłu (MDI) oraz butanodiolu, jako przedłużaczu łańcucha wykazywały sferolitową strukturę nadcząsteczkową, tworzącą się w wyniku procesu nukleacji i krystalizacji sztywnych segmentów poliuretanu.

Kompozycja epoksydowo-poliuretanowa według wynalazku charakteryzuje się tym, że zawiera żywicę epoksydową na bazie bisfenolu A w ilości od 8,0 do 30,0% wagowych, kwas rycynolowy w ilości od 11,5 do 38,0% wagowych, kwas benzoesowy w ilości od 0,5 do 7,0% wagowych, glikol poli(oksypropylenowy) i/lub oligowęglanodiol lub diol polibutadienowy w ilości od 5,0 do 50,0% wagowych, polimeryczny diizocyjanian 4,4'-metylenodifenyłu (pMDI) w ilości od 17,0 do 40,0% wagowych, katalizator cynowy w ilości 0,005 do 0,05% wagowych oraz wypełniacze nieorganiczne w ilości od 5,0 do 30,0% wagowych.

Sposób wytwarzania antykorozyjnej kompozycji epoksydowo-poliuretanowej według wynalazku polega na tym, że w temperaturze 90– 110°C prowadzi się proces reakcji żywicy epoksydowej, korzystnie jako żywicę epoksydową stosuje się żywice o liczbie epoksydowej od 0,41 do 0,54 mola grup epoksydowych na 100 g żywicy, z mieszaniną kwasów: rycynolowego i benzoesowego, korzystnie w stosunku molowym od 9:1 do 7:3, w ilości stechiometrycznej w stosunku do grup

epoksydowych żywicy, w obecności katalizatora w postaci soli amoniowej, do momentu spadku

liczby kwasowej poniżej wartości 5 mg KOH/g próbki, po czym dodaje polioliol polieterowy w ilości od 10,0 do 50,0% wagowych i/lub oligowęglanodiol ilości od 10,0 do 50,0% wagowych lub diol polibutadienowy w ilości od 10,0 do 50,0% wagowych oraz napełniacze nieorganiczne w ilości od 5,0 do 30,0% wagowych i poddaje się reakcji z polimerycznym diizocyjanianem 4,4'-metylenodifenylu (pMDI) w temperaturze otoczenia w obecności katalizatora cynowego przy czym stosunek molowy grup hydroksylowych do grup izocyjanianowych wynosi 0,9–1,2.

Korzystnie, gdy jako katalizatory w postaci soli amoniowej stosuje się czwartorzędowe sole amoniowe, korzystnie bromek heksadecylotrimetyloamoniowy, bromek etyloheksadecyloдимetyloamoniowy, chlorek benzylotrimetyloamoniowy, chlorek trimetylooktadecyloamoniowy, chlorek heksadecylotrimetyloamoniowy, bromek heptadecylotrimetyloamoniowy, bromek trimetylooktadecyloamoniowy, chlorek trimetylotetradecyloamoniowy, bromek trimetylotetradecyloamoniowy w ilości od 0,01 do 0,05 mola na 1000 g żywicy epoksydowej. Korzystnie, gdy jako polioliol polieterowy stosuje się polioliol na bazie glikolu polipropylenowego bądź gliceryny etoksyloowanej i propoksyloowanej o masach

molowych 500-2000 g/mol. Korzystnie, gdy jako oligowęglanodiol stosuje się oligo(heksametyleno-co-pentametylenowęglano)diol lub oligo(heksametylenowęglano)diol o masach molowych 1000-2000 g/mol. Korzystnie, gdy jako diol polibutadienowy stosuje się diol polibutadienowy zakończony grupami hydroksylowymi o masach molowych 2000-3000 g/mol. Korzystnie, gdy jako izocyjanian stosuje się polimeryczny diizocyjanian 4,4'-metylenodifenylu (pMDI). Korzystnie, gdy jako katalizatory stosuje się katalizatory cynowe, korzystnie dilaurynian dibutylocyny(IV), oktanian cyny(II), dioctan dibutylocyny(IV), dioktanian dibutylocyny(IV). Korzystnie, gdy katalizator cynowy stosuje się w ilości od 0,005 do 0,05 g na 100 g. powłoki. Korzystnie, gdy jako wypełniacze nieorganiczne stosuje się węglan wapnia w ilości od 2,0 do 10,0% wagowych i/lub sadzę w ilości od 2,0 do 10,0% wagowych i nanomagnetyt (Fe_3O_4) w ilości od 3,0 do 10,0% wagowych i/lub fosforan(V) cynku w ilości od 3,0 do 10% wagowych.

Powłoka charakteryzuje się wysokim stopniem adhezji do różnego rodzaju podłoży, zwiększoną odpornością na: korozję, czynniki chemiczne i temperaturę, na działanie znacznych sił uderowych, na działanie zimnej i gorącej wody, a także jest niewrażliwa na działanie zmiennych temperatur.

Przykład 1

W szklanym reaktorze o pojemności 1 dm³, wyposażonym w termometr, mieszadło mechaniczne, czaszę grzejącą, króciec, przez który dostarczano gaz obojętny (azot) do układu, umieszczono 299,2 g kwasu rycynolowego, 33,8 g kwasu benzoowego, 198 g żywicy epoksydowej Epidian 5 o liczbie epoksydowej 0,48 mola grup epoksydowych/100 g oraz 2,5 g katalizatora w postaci bromku heksadecylotrimetyloamoniowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 100°C w atmosferze gazu obojętnego (azotu). Przebieg reakcji kontrolowano poprzez oznaczanie liczby kwasowej pobieranych próbek. Reakcję prowadzono do momentu spadku wartości liczby kwasowej poniżej 5 mg KOH/1 g próbki. Otrzymany wielofunkcyjny polioliol miał postać pomarańczowej cieczy o lepkości 32 Pa·s. Z otrzymanego wielofunkcyjnego polioliolu przygotowano kompozycję, zawierającą 65,1 g wielofunkcyjnego polioliolu, 6,1 g węglanu wapnia, 5,0 g sadzy, 7,2 g nanomagnetytu oraz 35,3 g polimerycznego 4,4'-diizocyjanianu difenylometylu (pMDI). W celu przyspieszenia reakcji II-rzędowych grup hydroksylowych pochodzących z fragmentu z kwasu rycynolowego z grupami izocyjanianowymi pochodzącymi od polimerycznego diizocyjanianu 4,4'-metylenodifenylu (pMDI) dodawano katalizator - dilaurynian dibutylocyny(IV) w ilości 0,005 g. Całość energicznie mieszano. Utwardzanie kompozycji prowadzono w temperaturze otoczenia, w atmosferze powietrza.

Moduł impedancji powłoki $|Z| = 10^7$

Przykład 2

Syntezę wielofukcyjnego polioliu prowadzono analogicznie jak w przykładzie 1, z tym, że użyto 85,1 g kwasu rycynolowego, 14,9 g kwasu benzoowego, 62,8 g żywicy epoksydowej Epidian 6 o liczbie epoksydowej 0,52 mola grup epoksydowych/100 g oraz 0,4 g katalizatora w postaci chlorku benzylotrimetyloamoniowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 90°C aż do spadku liczby kwasowej poniżej wartości 5 mg KOH/1 g próbki. Otrzymany wielofunkcyjny polioliol miał postać pomarańczowej cieczy o lepkości 28 Pa·s. Kompozycję przygotowano analogicznie jak w przykładzie 1, z tym, że użyto 59,6 g wielofunkcyjnego polioliu, 6,5 g glikolu poli(oksypropylenowego) (PPG, $M = 1000$ g/mol), 10,0 g węglanu wapnia 6,7 g sadzy, 9,3 g fosforanu(V) cynku oraz 34,0 g polimerycznego diizocyjanianu 4,4'-metylenodifenyłu (pMDI). Jako katalizator użyto oktanian cyny(II) w ilości 0,007 g.

Moduł impedancji powłoki $|Z| = 10^8$

Przykład 3

Syntezę wielofukcyjnego polioliu prowadzono analogicznie jak w przykładzie 1, z tym, że użyto 579,6 g kwasu rycynolowego, 26,4 g kwasu benzoowego, 71,2 g żywicy epoksydowej Epidian 4 o liczbie epoksydowej 0,41 mola grup epoksydowych/100 g, oraz 3,6g katalizatora w postaci bromku

etyloheksadecylodimetyloamoniowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 110°C aż do spadku liczby kwasowej poniżej wartości 5 mg KOH/1 g próbki. Otrzymany wielofunkcyjny polioliol miał postać pomarańczowej cieczy o lepkości 44 Pa·s. Kompozycję przygotowywano analogicznie jak w przykładzie 1, z tym, że użyto 47,9 g wielofunkcyjnego polioliolu, 20,5 g glikolu poli(oksypropylenowego) (PPG, M = 1000 g/mol), 5,1 g węgla wapnia, 9,0 g nanomagnetytu oraz 31,8 g polimerycznego diizocyjanianu 4,4'-metylenodifenyłu (pMDI). Jako katalizator użyto dioctan dibutylocyny(IV) w ilości 0,01 g.

Moduł impedancji powłoki $|Z| = 10^8$

Przykład 4

Syntezę wielofukcyjnego polioliolu prowadzono analogicznie jak w przykładzie 1, z tym, że użyto 232,6 g kwasu rycynolowego, 17,5 g kwasu benzoowego, 156,1 g żywicy epoksydowej Epidian 4 o liczbie epoksydowej 0,41 mola grup epoksydowych/100 g oraz 1,0 g katalizatora w postaci chlorku trimetylotetradecyloamoniowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 100°C aż do spadku liczby kwasowej poniżej wartości 5 mg KOH/1 g próbki. Otrzymany wielofunkcyjny polioliol miał postać pomarańczowej cieczy o lepkości 45 Pa·s. Kompozycję przygotowywano analogicznie jak w przykładzie 1, z tym, że użyto 54,6 g wielofunkcyjnego polioliolu, 13,6 g glikolu poli(oksypropylenowego) (PPG, M = 2000 g/mol), 4,2 g sadzy, 10,7 g fosforanu(V) cynku oraz 31,5 g polimerycznego

diizocyjanianu 4,4'-metylenodifenyłu (pMDI). Jako katalizator użyto oktanian cyny(II) w ilości 0,03 g.

Moduł impedancji powłoki $|Z| = 10^9$

Przykład 5

Kompozycję przygotowano analogicznie jak w przykładzie 1, z tym, że użyto 49,1 g wielofunkcyjnego polioliu (z przykładu 1), 21,1 g glikolu poli(oksypropylenowego) (PPG, $M = 2000$ g/mol), 4,0 g węglanu wapnia, 12,0 g fosforanu(V) cynku oraz 29,5 g polimerycznego diizocyjanianu 4,4'-metylenodifenyłu (pMDI). Jako katalizator użyto dioctan dibutylocyny(IV) w ilości 0,04 g.

Moduł impedancji $|Z| = 10^9$

Przykład 6

Kompozycję przygotowano analogicznie jak w przykładzie 1, z tym, że użyto 59,4 g wielofunkcyjnego polioliu (z przykładu 1), 6,8 g oligo(heksametylenowęgłano)diolu o masie molowej 1000 g/mol, 6,1 g węglanu wapnia, 7,0 g sadzy, 11,2 g nanomagnetytu oraz 34,1 g polimerycznego diizocyjanianu 4,4'-metylenodifenyłu (pMDI). Jako katalizator użyto dioktania dibutylocyny(IV) w ilości 0,03 g.

Moduł impedancji powłoki $|Z| = 10^9$

Przykład 7

Kompozycję przygotowano analogicznie jak w przykładzie 1, z tym, że użyto 47,7 g wielofunkcyjnego polioliu (z przykładu 1), 20,6g oligo(heksametyleno-co-pentametylenowęgłano)diolu o masie molowej 1000 g/mol, 8,0 g węglanu wapnia, 11,0 g sadzy,

6,3 g fosforanu(V) cynku oraz 31,6 g polimerycznego diizocyjanianu 4,4'-metylenodifenyłu (pMDI). Jako katalizator użyto dilaurynian dibutylocyny(IV) w ilości 0,05 g.

Moduł impedancji powłoki $|Z| = 10^7$

Przykład 8

Kompozycję przygotowano analogicznie jak w przykładzie 1, z tym, że użyto 59,8 g wielofunkcyjnego poliolu (z przykładu 2), 6,6 g oligo(heksametyleno-co-pentametylenowęglano)diolu o masie molowej 2000 g/mol, 8,0 g węglanu wapnia, 5,7 g sadzy, 6,3 g fosforanu(V) cynku, 9,2 g nanomagnetytu oraz 33,5 g polimerycznego diizocyjanianu 4,4'-metylenodifenyłu (pMDI). Jako katalizator użyto oktanian cyny(II) w ilości 0,04 g.

Moduł impedancji powłoki $|Z| = 10^{10}$

Przykład 9

Kompozycję przygotowano analogicznie jak w przykładzie 1, z tym, że użyto 49,2 g wielofunkcyjnego poliolu (z przykładu 2), 21,1 g oligo(heksametylenowęglano)diolu o masie molowej 2000 g/mol, 9,7 g sadzy, 8,3 g fosforanu(V) cynku, 6,1 g nanomagnetytu oraz 29,7 g polimerycznego diizocyjanianu 4,4'-metylenodifenyłu (pMDI). Jako katalizator użyto dilaurynian dibutylocyny(IV) w ilości 0,03 g.

Moduł impedancji powłoki $|Z| = 10^9$

Przykład 10

Kompozycję przygotowano analogicznie jak w przykładzie 1, z tym, że użyto 54,8 g wielofunkcyjnego polioliu (z przykładu 3), 13,7 g diolu polibutadienowego zakończonego grupami hydroksylowymi o masie molowej 2800 g/mol, 6,1 g węglanu fosforanu(V) cynku, 5,2 g wapnia, 5,3 g. nanomagnetytu oraz 31,5 g. polimerycznego diizocyjanianu 4,4'-metylenodifenyłu (pMDI). Jako katalizator użyto dilaurynian dibutylocyny(IV) w ilości 0,04 g.

Moduł impedancji powłoki $|Z| = 10^8$

Przykład 11

Kompozycję przygotowano analogicznie jak w przykładzie 1, z tym, że użyto 59,6 g wielofunkcyjnego polioliu (z przykładu 3), 6,6 g diolu polibutadienowego zakończonego grupami hydroksylowymi o masie molowej 2100 g/mol, 9,1 g węglanu wapnia, 5,0 g nanomagnetytu oraz 33,8 g polimerycznego diizocyjanianu 4,4'-metylenodifenyłu (pMDI). Jako katalizator użyto dilaurynian dibutylocyny(IV) w ilości 0,02 g.

Moduł impedancji powłoki $|Z| = 10^7$

Przykład 12

Kompozycję przygotowano analogicznie jak w przykładzie 1, z tym, że użyto 41,9 g wielofunkcyjnego polioliu (z przykładu 4), 17,4 g oligo(heksametylenowęglano)diolu o masie molowej 1000 g/mol, 10,5 g glikolu poli(oksypropylenowego) (PPG, M = 1000 g/mol),

7,1 g sadzy, 6,8 g fosforanu(V) cynku oraz 30,2 g polimerycznego diizocyjanianu 4,4'-metylenodifenyłu (pMDI). Jako katalizator użyto dilauryńian dibutylocyny(IV) w ilości 0,04 g.

Moduł impedancji powłoki $|Z| = 10^8$

Przykład 13

Kompozycję przygotowano analogicznie jak w przykładzie 1, z tym, że użyto 41,1 g wielofunkcyjnego polioliu (z przykładu 4), 20,5 g oligo(heksametyleno-co-pentametylenowęglano)diolu o masie molowej 1000 g/mol, 6,8 g glikolu poli(oksypropylenowego) (PPG, $M = 500$ g/mol), 8,2 g węglanu wapnia, 10,0 g fosforanu(V) cynku oraz 31,5g. polimerycznego diizocyjanianu 4,4' -metylenodifenyłu (pMDI). Jako katalizator użyto dilauryńian dibutylocyny(IV) w ilości 0,01 g.

Moduł impedancji powłoki $|Z| = 10^9$.

Przykład 14

Kompozycję przygotowano analogicznie jak w przykładzie 1, z tym, że użyto 42,6 g wielofunkcyjnego polioliu (z przykładu 4), 14,2 g oligo(heksametyleno-co-pentametylenowęglano)diolu o masie molowej 2000 g/mol, 14,2 g glikolu poli(oksypropylenowego) (PPG, $M = 1000$ g/ mol), 3,1 g węglanu wapnia, 2,4 g sadzy, 9,2 g nanomagnetytu oraz 29,1 g polimerycznego diizocyjanianu 4,4'-metylenodifenyłu (pMDI). Jako katalizator użyto dilauryńian dibutylocyny(IV) w ilości 0,008 g.

Moduł impedancji powłoki $|Z| = 10^8$

Przykład 15

Sposób wytwarzania kompozycji epoksydowo-poliuretanowej polega na wymieszaniu składników poliowych, dodaniu wypełniaczy nieorganicznych a następnie utwardzaniu za pomocą pMDI w obecności katalizatora cynowego w temperaturze 90–110°C prowadzi się proces reakcji żywicy epoksydowej, korzystnie jako żywicy epoksydową stosuje się żywice o liczbie epoksydowej od 0,41 do 0,54 mola grup epoksydowych na 100g. żywicy, z mieszaniną kwasów: rycynolowego i benzooesowego, korzystnie w stosunku molowym od 9:1 do 7:3, w ilości stechiometrycznej w stosunku do grup epoksydowych żywicy, w obecności katalizatora w postaci soli amoniowej, do momentu spadku liczby kwasowej poniżej wartości 5 mg KOH/g próbki, po czym dodaje poliol polieterowy w ilości od 10,0 do 50,0% wagowych i/lub oligowęglanodiol ilości od 10,0 do 50,0% wagowych lub diopolibutadienowy w ilości od 10,0 do 50,0% wagowych oraz wypełniacze nieorganiczne w ilości od 5,0 do 30,0% wagowych i poddaje się reakcji z polimerycznym diizocyanianem 4,4'-metylenodifenylu (pMDI) w temperaturze otoczenia w obecności katalizatora cynowego przy czym stosunek molowy grup hydroksylowych do grup izocyanianowych wynosi 0,9–1,2.

Jako katalizatory w postaci soli amoniowej stosuje się czwartorzędowe sole amoniowe, korzystnie b r o m e k

heksadecylotrimetyloamoniowy, bromek etyloheksadecylo-dimetyloamoniowy, chlorek benzylo-trimetyloamoniowy, chlorek trimetylo-oktadecyloamoniowy, chlorek heksadecylotrimetyloamoniowy, bromek heptadecylotrimetyloamoniowy, bromek trimetylo-oktadecyloamoniowy, chlorek trimetylotetradecyloamoniowy, bromek trimetylotetradecyloamoniowy w ilości od 0,01 do 0,05 mola na 1000 g żywicy epoksydowej. Jako polioliol polieterowy stosuje polioliol na bazie glikolu polipropylenowego bądź gliceryny etoksylo-wanej i propoksylo-wanej o masie molowej 500-2000 g/mol. Jako oligowęglanodiol stosuje się oligo(heksametyleno-co-pentametylenowęglano)diol lub oligo(heksametylenowęglano)diol o masie molowej 1000-2000 g/mol. Jako diol polibutadienowy stosuje się diol polibutadienowy o masie molowej 2000-3000 g/mol. zakończony grupami hydroksylowymi. Jako izocyjanian stosuje się polimeryczny diizocyjanian 4,4' metylenodifenylu (pMDI). Jako katalizatory stosuje się katalizatory cynowe, korzystnie dilaurynian dibutylocyny(IV), oktanian cyny(II), dioctan dibutylocyny(IV), dioktanian dibutylocyny(IV). Katalizator cynowy stosuje się w ilości od 0,005 do 0,05 g na 100 g kompozycji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozycja epoksydowo-poliuretanowa zawierająca mieszaninę polioli, żywicy epoksydowej modyfikowanej mieszaniną kwasów: rycynolowego i benzoesowego, izocyjanianu, katalizatora oraz napełniaczy nieorganicznych

znamienna tym, że

zawiera żywicę epoksydową na bazie bisfenolu A w ilości od 8,0 do 30,0% wagowych, kwas rycynolowy w ilości od 11,5 do 38,0% wagowych, kwas benzoesowy w ilości od 0,5 do 7,0% wagowych, glikol poli(oksypropylenowy) i/lub oligowęglanodiol lub diol polibutadienowy w ilości od 5,0 do 50,0% wagowych, polimeryczny diizocyjanian 4,4'-metylenodifenyłu (pMDI) w ilości od 17,0 do 40,0% wagowych, katalizator cynowy w ilości 0,005 do 0,05% wagowych oraz napełniacze nieorganiczne w ilości od 5,0 do 30,0% wagowych.

2.Sposób wytwarzania kompozycji epoksydowo-poliuretanowej polegający na wymieszaniu składników poliowych, dodaniu napełniaczy nieorganicznych a następnie utwardzaniu za pomocą pMDI w obecności katalizatora cynowego polegający na tym, że

w temperaturze 90–110°C prowadzi się proces reakcji żywicy epoksydowej, korzystnie jako żywicę epoksydową stosuje się żywice o liczbie epoksydowej od 0,41 do 0,54 mola grup epoksydowych na 100g. żywicy, z mieszaniną kwasów: rycynolowego i benzooesowego, korzystnie w stosunku molowym od 9:1 do 7:3, w ilości stechiometrycznej w stosunku do grup epoksydowych żywicy, w obecności katalizatora w postaci soli amoniowej, do momentu spadku liczby kwasowej poniżej wartości 5 mg KOH/g próbki, po czym dodaje poliol polieterowy w ilości od 10,0 do 50,0% wagowych i/lub oligowęglanodiol ilości od 10,0 do 50,0% wagowych lub diopolibutadienowy w ilości od 10,0 do 50,0% wagowych oraz napelniacze nieorganiczne w ilości od 5,0 do 30,0% wagowych i poddaje się reakcji z polimerycznym diizocyjanianem 4,4'-metylenodifenyłu (pMDI) w temperaturze otoczenia w obecności katalizatora cynowego przy czym stosunek molowy grup hydroksylowych do grup izocyjanianowych wynosi 0,9–1,2. Jako katalizatory w postaci soli amoniowej stosuje się czwartorzędowe sole amoniowe, korzystnie bromek heksadecylotrimetyloamoniowy, bromek etyloheksadecylodimetyloamoniowy, chlorek benzylo-trimetyloamoniowy, chlorek trimetylooktadecyloamoniowy, chlorek heksadecylotrimetyloamoniowy, bromek heptadecylotrimetyloamoniowy, bromek trimetylooktadecyloamoniowy, chlorek trimetylotetradecyloamoniowy, bromek trimetylotetradecyloamoniowy w ilości od 0,01 do 0,05 mola na 1000 g żywicy epoksydowej.

3.Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym, że** jako poliol

polieterowy stosuje polioliol na bazie glikolu polipropylenowego bądź gliceryny etoksylowanej i propoksylowanej o masie molowej 500-2000 g/mol.

4.Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym, że** jako oligowęglanodiol stosuje się oligo(heksametyleno-co-pentametylenowęglano)diol lub oligo(heksametylenowęglano)diol o masie molowej 1000-2000 g/mol.

5.Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym, że** jako diol polibutadienowy stosuje się diol polibutadienowy o masie molowej 2000–3000 g/mol. zakończony grupami hydroksylowymi.

6.Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym, że** jako izocyjanian stosuje się polimeryczny diizocyjanian 4,4'-metylenodifenyłu (pMDI).

7.Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym, że** jako katalizatory stosuje się katalizatory cynowe, korzystnie dilaurynian dibutylocyny(IV), oktanian cyny(II), dioctan dibutylocyny(IV), dioktanian dibutylocyny(IV).

8. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym, że** katalizator cynowy stosuje się w ilości od 0,005 do 0,05 g na 100 g kompozycji.

9. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym, że** jako wypełniacze nieorganiczne stosuje się węglan wapnia w ilości od 2,0 do 10,0% wagowych lub nanomagnetyt (Fe_3O_4) w ilości od 3,0 do 10,0% wagowych lub fosforan(V) cynku w ilości od 3,0 do 10% wagowych lub ich mieszaniny.


 SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI ZGŁOSZENIA NR **P.442349**

Klasyfikacja zgłoszenia IPC: C09D5/08 (2006.01), C09D7/61(2018.01) C09D175/04(2006.01), E01F9/00(2016.01)		
klasyfikacja CPC: C09D5/08, C09D7/61, C09D175/04		
Poszukiwanie prowadzone w klasach:		
Bazy komputerowe w których prowadzono poszukiwania: epoquenet, polskie bazy danych, espacenet, depatisnet,		
Kategoria Dokumentu	Dokumenty – z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	CN104927557A (QINGDAO KELIKE INFORMATION TECHNOLOGY CO LTD, 23.09.2015r.)	1-9
A	CN112625589A (SHANGHAI MORFANT NEW MAT CO LTD, 09.04.2021r.)	1-9
A	JPS6047074A (DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD, 14.03.1985r.)	1-9
A	AU3020784A (DAIICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD, 10.01.1985r.)	1-9
<p>A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie, E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia, L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu, O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób, P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa, T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku, X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie, Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy, & – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.</p>		

Sprawozdanie wykonał: Marina Sienkiewicz data 09.11.2022r.

 podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym/
 Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

Uwagi do zgłoszenia	
Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o wersję zastrzeżeń patentowych z dnia 22.09.2022r.	