

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246623 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **434867**

(22) Data zgłoszenia: **2020.07.31**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.02.07 BUP 06/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.02.17 WUP 07/2025**

(51) MKP:

C08G 18/04 (2006.01)

C08G 18/06 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/34 (2006.01)

C08G 18/61 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA RZESZOWSKA IM. IGNACEGO
ŁUKASIEWICZA, Rzeszów, PL
PODKARPACKIE CENTRUM INNOWACJI
SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Rzeszów, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**BARBARA PILCH-PITERA, Rzeszów, PL
ŁUKASZ BYCZYŃSKI, Rzeszów, PL
BEATA MOSSETY-LESZCZAK, Rzeszów, PL
MAŁGORZATA WALCZAK, Rzeszów, PL
JOANNA WOJTURSKA, Rzeszów, PL
DOMINIKA CZACHOR-JADACKA,
Sokołów Małopolski, PL
PAULINA WRONA, Rzeszów, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Piotr Okarmus, Rzeszów, PL

(54) Tytuł:

**Uretano-akrylan o zwiększonej funkcyjności oraz sposób wytwarzania uretano-akrylanu
o zwiększonej funkcyjności**

PL 246623 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest uretano-akrylan o zwiększonej funkcyjności oraz sposób wytwarzania uretano-akrylanu o zwiększonej funkcyjności, mające zastosowanie zwłaszcza do wytwarzania poliuretanowych lakierów proszkowych utwardzanych promieniowaniem UV.

Niskotemperaturowe farby i lakiery proszkowe są znane i stosowane w praktyce. Pierwsze kompozycje zostały ujawnione w amerykańskim opisie zgłoszeniowym US 4129488 A. W skład kompozycji proszkowej wchodziły epoxyakrylany lub poliestroakrylany. Powłoki lakiernicze po usieciowieniu za pomocą promieni UV, charakteryzowały się dobrymi właściwościami użytkowymi i nie wykazywały efektu skórki pomarańczy.

Z publikacji A. Wenning, *Tailor-made UV-curable powder clear coatings for metal applications*, *Macromolecular Symposia* (2002) 507–603 znane są kompozycje proszkowe zawierające mieszaninę amorficznych i semikrystalicznych żywic uretano-akrylanowych sieciowanych za pomocą światła. W zależności od udziału wagowego tych żywic można uzyskać powłoki o wysokiej lub bardzo niskiej transparentności i bardzo dobrej odporności na warunki atmosferyczne, dedykowane do aplikacji na metale.

Z amerykańskiego opisu patentowego US 6861465 B2 znane są farby proszkowe sieciowane za pomocą promieniowania, zawierające amorficzne uretano-akrylany, które zostały zsyntezowane w reakcji amorficznego poliestru zawierającego grupy OH o T_g w zakresie 35–80°C – otrzymanego w wyniku polikondensacji kwasów dikarboksylowych i dioli – poliiizocyjanianu – korzystnie diizocyjanianu izoforonu – i związku zawierającego grupy OH i ulegające polimeryzacji grupy akrylowe – szczególnie preferowany akrylan hydroksyetylu. Ta kompozycja może zostać usieciowana za pomocą wiązki elektronów lub promieniowania UV. W przypadku sieciowania za pomocą promieni UV konieczne jest użycie fotoinicjatora, przykładowo komercyjnie dostępnego Irgacure 184 lub Degacure 1173. Utwardzone powłoki były odporne na światło i warunki atmosferyczne oraz charakteryzowały się dobrą elastycznością, twardością oraz przyczepnością do stali.

Z publikacji amerykańskiego opisu patentowego US 6747070 B2 znana jest kompozycja proszkowych sieciowanych za pomocą promieniowania UV zawierających 60–90% amorficznego uretano-akrylanu i 10–40% krystalicznego uretano-akrylanu. T_g mieszaniny wynosiła 35°C.

Z publikacji artykułu V. Maurin, C. Crouté-Barghorn, X. Allonas, *Photopolymerization process of UV powders. Characterization of coating properties*, *Progress in Organic Coatings*. 73 (2012) 250–256, znane jest zastosowanie do przygotowania kompozycji proszkowych, dwóch dwufunkcyjnych żywic, jednej o strukturze uretano-akrylanu, natomiast drugiej o strukturze nienasyconego poliestru zawierającego grupy metakrylanowe. Jako monomery akrylowe użyto następujące związki: diakrylan heksanodiolu, triakrylan trimetylopropanu i tetraakrylan pentaerytrytolu, natomiast jako fotoinicjator zastosowano Irgacure 2959. Zastosowanie wielofunkcyjnych monomerów akrylowych przyczyniło się do zwiększenia reaktywności, co umożliwiło sieciowanie za pomocą UV w temp. 110°C.

Z publikacji artykułu X. Cheng, Z. Huang, J. Liu, W. Shi, *Synthesis and properties of semi-crystalline hyperbranched poly (ester-amide) grafted with long alkyl chains used for UV-curable powder coatings*, *Prog. Org. Coat.* 59 (2007) 284–290, znane są systemy proszkowe utwardzane za pomocą promieni UV, w których zastosowano semi-krystaliczne rozgałęzione poli(estro-amidy) zawierające długie łańcuchy alkilowe zakończone grupami hydroksylowymi. Te poliestro-amidy mieszano z adduktem IPDI i alkoholu oktadecylowego oraz adduktem IPDI z metakrylanem 2-hydroksyetylu w różnych proporcjach. Jako fotoinicjator stosowany był benzoilo-1-hydroksy-cycloheksanol – Irgacure 184. Kompozycje takie ulegały fotopolimeryzacji z dużą szybkością i wysokim stopniem konwersji wiązań podwójnych. Autorzy wykazali, że wyższa zawartość wiązań podwójnych na końcach łańcuchów, prowadzi do uzyskania powłok o wyższej gęstości usieciowania i wyższej twardości.

Bardzo duże znaczenie praktyczne, bez względu na obszar ich zastosowania mają powłoki hydrofobowe, które są łatwiejsze w czyszczeniu i dodatkowo charakteryzują się zwiększoną odpornością mechaniczną, chemiczną, termiczną i starzeniową. Jedną z metod otrzymywania hydrofobowych powłok utwardzalnych za pomocą promieniowania UV, było zastosowanie hiperrozgałęzionych fluorowanych poliestro-polioli jako modyfikatora farb proszkowych przez Pirozhnikova i współpracowników – P.B. Pirozhnikov, I.V. Korolev, L.N. Mashlyakovskii, N.G. Kuzina, *Influence of the chemical structure of fluorinated radicals in acrylated derivatives of Boltorn (TM) H20 hyperbranched polyesterpolyol on the surface energy of coatings prepared from UV-curable powder formulations*, *Russ. J. Appl. Chem.* 86

(2013) 234–241. Usieciowane za pomocą UV kompozycje na bazie nienasyconego oligoestru dimetakrylanu charakteryzowały się zwiększoną hydrofobowością. Kąt zwilżania dla wody zwiększył się od 60° do 90° – 102°.

Z publikacji pracy H.Y. Wei, H.B. Laing, J.H. Zou, W.F. Shi, *UV-curable powder coatings based on dendritic poly(ether-amide)*, J. Appl. Polym. Sci. 90 (2003) 287–291 znane jest zastosowanie jako żywic do utwardzalnych za pomocą promieni UV farb proszkowych dedykowanych na podłoża o niskiej odporności termicznej, semi-krystalicznych poli(etero-amidów) o budowie dendrytycznej z przyłączonymi do końcowych grup hydroksylowych aromatycznymi uretano-akrylanami i izocyjanianem oktadecylu. T_g otrzymanych żywic była wyższa od 40°C, temperatura mięknienia wynosiła ok. 120°C, natomiast temp. topnienia 140°C. Żywice ulegały usieciowaniu w obecności fotoinicjatora Irgacure 184.

Z publikacji pracy Bastani, S. Moradian, *UV-curable powder coatings containing interpenetrating polymer networks (IPNs)*, Prog. Org. Coat. 56 (2006) 248–251, znane jest zastosowanie do farb proszkowych sieciowanych za pomocą promieniowania UV, polimerów o wzajemnie przenikających się sieciach – IPNs. W celu uzyskania IPN zastosowano mieszaninę dwu rodzajów farb proszkowych sieciujących za pomocą UV: jedną sieciującą wg mechanizmu rodnikowego, drugą wg mechanizmu kationowego. Powłoki były sieciowane najpierw za pomocą lampy rtęciowej UV (7 m/min at 2 x 80 w/cm medium pressure Hg lamp), a później dotwardzane w piecu w temp. 100°C przez 5 h. Właściwości powłok z utwardzoną IPN takie jak: adhezja, twardość, udarność, odporność na rozpuszczalniki (MEK) i mgłą solną były lepsze niż powłok powstałych w wyniku utwardzenia tych dwu farb osobno.

Z publikacji pracy N. Alcón, A. Tolosa, M.T. Rodriguez, C. Moreno, *Development of photoluminescent powder coatings by UV curing process*, Progress in Organic Coatings. 67 (2010) 92–94, znane są farby utwardzalne za pomocą UV na bazie nienasyconych żywic poliestrowych z efektem fotoluminescencyjnym. Efekt ten uzyskano dodając fotoluminescencyjny pigment zawierający glinian strontu (SrAl₂O₄), który nie traci swych fotoluminescencyjnych właściwości podczas procesu mielenia i wyłaczania farby proszkowej. Farby takie sieciowane z dodatkiem fotoinicjatora 1-4-[(2-hydroksyethoksy)-fenylo]-2-hydroksy-2-metylo-1-propan-1-onu mogą być stosowane na podłoża o niskiej odporności termicznej.

Z amerykańskiego opisu zgłoszeniowego US 20080255319 A1 znane jest zastosowanie poliuretanu zawierającego grupy metakrylanowe jako spoiwa do farb proszkowych. Spoiwo można otrzymać w reakcji jednego lub dwu di- lub poliizocyjanianów lub ich mieszaniny ze związkami zawierającymi grupy funkcyjne zdolne do reakcji z izocyjanianami, korzystnie akrylan hydroksyetylu i akrylan hydroksypropylu, oraz alifatycznego poliwęglanu zawierającego od 2 do 12 grup metylenowych jako jednostkę powtarzającą. Mieszanina może być usieciowana za pomocą promieniowania UV lub w połączeniu z sieciowaniem termicznym.

Z publikacji amerykańskich opisów zgłoszeniowych US 5789039 A oraz US 5935661 A znane są kompozycje proszkowe sieciowane wg mechanizmu kationowego, które można stosować na podłoża o niskiej odporności termicznej. Takie kompozycje zawierały żywice epoksydowe o strukturze eteru diglicydyłowego bisfenolu A o wzorze I.

Oprócz epoksydu na bazie bisfenolu, mogą być użyte epoksynowolaki lub epoksynowolaki na bazie krezolu o strukturze pokazanej na wzorze II.

Oprócz aromatycznych żywic epoksydowych, możliwe jest także użycie alifatycznych żywic, przykładowo na bazie uwodornionego bisfenolu, akrylanu glicydyłu czy metakrylanu glicydyłu, pod warunkiem ich stałej konsystencji. Ich polimeryzacja przebiega wg mechanizmu kationowego wobec odpowiednich fotoinicjatorów. Można też używać mieszaniny żywic epoksydowych z eterami winylowymi jeżeli związki te polimeryzują wg mechanizmu kationowego. Ponadto żywice utwardzane wg mechanizmu kationowego mogą być mieszane z żywicami uretano-akrylowymi lub nienasyconymi żywicami poliestrowymi. Jako fotoinicjatory stosuje się sulfoniany, pochodne ferrocenu oraz ketal benzilodimetylowy. Dodatek żywic zawierających grupy hydroksylowe takich jak poliestrowe czy akrylowe, przykładowo żywicy poliestrowej o liczbie hydroksylowej w zakresie 290–310 mgKOH/g przyczynia się do zwiększenia szybkości utwardzania oraz polepszenia właściwości powłok na przykład zwiększenia elastyczności i odporności chemicznej.

Powłoki o dobrych właściwościach można uzyskać także stosując jako spoiwo mieszaninę epoksynowolaku na bazie krezolu i żywicy epoksydowej o strukturze eteru diglicydyłowego bisfenolu A, które polimeryzuje się w obecności fotoinicjatora sulfoniowego. Dodatek do mieszanki poliestru zakończonych grupami hydroksylowymi po utwardzeniu promieniowaniem UV o długości fali w zakresie 250–280 nm

i intensywności naświetlania w zakresie 2–4 J/cm² prowadzi do uzyskania powłok o lepszych właściwościach.

Z publikacji amerykańskiego opisu zgłoszeniowego US 5877231 A znane są farby pigmentowane, sieciowane wg mechanizmu rodnikowego w skład których wchodziła nienasycona żywica poliestrowa i uretanoakrylowa, fotoinicjator, ko-fotoinicjator i plastifikator. Odpowiednimi fotoinicjatorami do tego typu kompozycji są pochodne morfoliny – Irgacure 369, Irgacure 907 – fenolu – Darocure 2959 – fosforyny – Lucerin TPO – i ketali – Irgacure 651. Optymalna ilość fotoinicjatora powinna wynosić 0,8–7,5%, a ko-fotoinicjatora 6% w przeliczeniu na masę żywicy. Do układów pigmentowanych powinno stosować się mieszaninę dwu fotoinicjatorów np. Irgacure 651 and Lucerin TPO.

Największe znaczenie komercyjne w syntezie uretano-akrylanów ma diizocyjanian izoformonu – IPDI. Należy podkreślić, że zastosowanie diizocyjanianów aromatycznych, mimo niższej ceny, jest ograniczone ze względu na mniejszą odporność na czynniki atmosferyczne – zastosowanie tylko do powłok przeznaczonych do wewnątrz pomieszczeń.

Znane ze stanu techniki uretano-akrylany stosowane jako środki sieciujące w systemach proszkowych, nie pozwalają na uzyskanie wymaganych w wielu zastosowaniach właściwości, takich jak zwłaszcza wysoka hydrofobowość, odporność na zarysowania, przy zastosowaniu typowych żywic stosowanych do systemów proszkowych utwardzanych za pomocą promieni UV.

Celem wynalazku jest dostarczenie uretano-akrylanów mających zastosowanie przy wytwarzaniu farb i lakierów proszkowych, pozwalających po usieciowaniu nienasyconymi żywicami poliestrowymi na uzyskanie powłoki o większej hydrofobowości, odporności mechanicznej, chemicznej, termicznej i starzeniowej w porównaniu do wyrobów sieciowanych typowymi uretano-akrylanami.

Uretano-akrylan o zwiększonej funkcyjności, zawierający składnik izocyjanianowy, według wynalazku charakteryzuje się tym, że zawiera od 4,5% do 7,9% wag. gliceryny, cukrol zawierający w cząsteczce od 4 do 6 atomów węgla oraz pierwszo- i drugorzędowe grupy hydroksylowe, a ponadto od 1 do 20% wag. liniowego polisiloksanu, przy czym zawartość składnika izocyjanianowego wynosi od 44 do 58% wag., zaś zawartość akrylanu wynosi od 30 do 41% wag., a akrylan jest w postaci metakrylanu 2-hydroksyetylu lub metakrylanu hydroksypropylu, a ponadto uretano-akrylan jest o wzorze 1.

Korzystnie liniowy polisiloksan jest zakończony obustronnie ugrupowaniami hydroksyalkilowymi albo ugrupowaniami hydroksyalkoksyłowymi.

Dalsze korzyści uzyskuje się, jeżeli liniowy polisiloksan ma masę cząsteczkową w zakresie od 500 do 10 000, a korzystnie od 800 do 5 000.

Następne korzyści uzyskiwane są, jeżeli uretano-akrylan jako cukrol zawiera ksylitol albo sorbitol.

Kolejne korzyści uzyskiwane są, jeżeli uretano-akrylan zawiera glikol polietylenowy.

Sposób wytwarzania uretano-akrylanu o zwiększonej funkcyjności, określonego, według wynalazku charakteryzuje się tym, że w pierwszym etapie do reaktora wprowadza się składnik izocyjanianowy w ilości od 44 do 58% wag., a następnie dodaje się do niego katalizator w ilości od 0,05 do 0,9% wag., po czym całość miesza się intensywnie, a następnie do mieszaniny reakcyjnej dozuje się mieszaninę gliceryny i cukrolu zawierającego w cząsteczce od 4 do 6 atomów węgla oraz pierwszo- i drugorzędowe grupy hydroksylowe, w ilości od 0,3 do 0,7 mola grup hydroksylowych na 1 mol grup izocyjanianowych składnika izocyjanianowego, po czym mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury z przedziału 100 do 120°C i intensywnie miesza utrzymując tę temperaturę, następnie przechodzi się do etapu drugiego, w którym mieszaninę reakcyjną chłodzi się do temperatury z przedziału od 75°C do 85°C i dozuje się akrylan w ilości od 30% do 41% wag., mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze z przedziału 75°C do 85°C intensywnie mieszając aż do zaniku grup izocyjanianowych, przy czym w pierwszym etapie stosuje się mieszaninę gliceryny i cukrolu zawierającą od 1 do 20% wag. liniowego polisiloksanu, w przeliczeniu na całkowitą masę składników, a w drugim etapie akrylan stosuje się w postaci metakrylanu 2-hydroksyetylu lub metakrylanu hydroksypropylu.

Korzystnie w etapie pierwszym mieszaninę gliceryny i cukrolu dozuje się w ilości 0,4 do 0,6 mola grup hydroksylowych na 1 mol grup izocyjanianowych składnika izocyjanianowego.

Dalsze korzyści uzyskiwane są, jeżeli w pierwszym etapie stosuje się mieszaninę gliceryny i cukrolu zawierającą od 5 do 20% wag. polisiloksanu, w przeliczeniu na całkowitą masę składników.

Kolejne korzyści uzyskiwane są, jeżeli w pierwszym etapie stosuje się liniowy polisiloksan zakończony obustronnie ugrupowaniami hydroksyalkilowymi albo hydroksyalkoksyłowymi.

Następne korzyści uzyskiwane są, jeżeli stosuje się liniowy polisiloksan o masie cząsteczkowej w zakresie od 500 do 10 000, a korzystnie od 800 do 5 000.

Dalsze korzyści uzyskiwane są, jeśli stosowany w pierwszym etapie składnik izocyjanianowy wybiera się z diizocyjanianów.

Kolejne korzyści uzyskuje się, jeżeli w pierwszym etapie jako składnik izocyjanianowy stosuje się diizocyjanian izoforonu.

W pierwszym etapie jako katalizator stosuje się dialurynian dibutylocyny.

Następne korzyści uzyskiwane są, jeśli w pierwszym etapie po podgrzaniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury z przedziały od 100 do 120°C, mieszanie prowadzi się do momentu obniżenia zawartości grup izocyjanianowych do 19% wag.

Dalsze korzyści uzyskiwane są, jeśli w drugim etapie po dodaniu akrylanu, intensywne mieszanie mieszaniny reakcyjnej prowadzi się do zaniku grup izocyjanianowych.

Rozwiązania według wynalazku znajdują zastosowanie w wytwarzaniu udoskonalonych systemów proszkowych. Wynalazki pozwalają na uzyskanie powłok o większej hydrofobowości i innych cennych właściwościach, w tym lepszej odporności na zarysowania niż wyroby sieciowane znanymi ze stanu techniki uretano-akrylanami. Systemy proszkowe wytworzone na bazie uretano-akrylanów według wynalazku są kompatybilne z typowymi metodami przetwórstwa i nanoszenia, w szczególności metodą Tribo i Corona. Powłoki, zawierające nienasycone żywice poliestrowe, wykonane systemami proszkowymi, w których wykorzystany został wynalazek charakteryzowały się zwiększoną odpornością mechaniczną, chemiczną, termiczną i starzeniową. Zastosowanie uretano-akrylanów według wynalazku pozwala na otrzymanie systemów proszkowych, które są przezroczyste i bezbarwne. W przypadku konieczności barwienia można wprowadzić do nich typowe pigmenty stosowane w przemyśle systemów proszkowych, np. biel tytanową rurylową, TiO₂. W celu wytworzenia lakieru proszkowego uretano-akrylan według wynalazku wystarczy zmieszać z typową nienasyconą żywicą poliestrową przeznaczoną do farb i lakierów proszkowych oraz dodatkami ułatwiającymi odgazowanie, dodatkami zwiększającymi rozlewność i fotoinicjatorem, a następnie odważone surowce, zmielić i przesiać. Ze względu na niską temperaturę topnienia proszku i możliwość utwardzania pod wpływem promieniowania UV systemy proszkowe wykorzystujące wynalazek znajdują zastosowanie w szczególności w przemyśle meblarskim – pokrywanie płyt MDF, sklejki, drewna – motoryzacyjnym – lotniczym – malowanie kompozytowych części statków powietrznych.

Rozwiązanie według wynalazku jest bliżej wyjaśnione w przykładzie wykonania na rysunku, na którym wzór 1 przedstawia wzór strukturalny uretano-akrylanu.

Uretano-akrylan o zwiększonej funkcyjności, według wynalazku w pierwszym przykładzie wykonania zawiera 46,32% wag. diizocyjanianu izoforonu, 4,91% wag. gliceryny, 0,81% wag. ksylitolu, 10,68% wag. polisiloksanu, 37,28% wag. metakrylanu 2-hydroksyetylu. Uzyskany uretano-akrylan jest bezbarwnym poliizocyjanianem o konsystencji lepkiej cieczy i ma wzór strukturalny przedstawiony na wzorze 1 oraz następującą charakterystykę:

- zawartość grup izocyjanianowych – 0% wag.;
- lepkość w temperaturze 110°C = 1,86 Pa*s (szybkość ścinania: 2000 l/s);
- średnia funkcyjność: 4,20 (GPC).

Uretano-akrylan o zwiększonej funkcyjności, według wynalazku w drugim przykładzie wykonania zawiera 44,16% wag. diizocyjanianu izoforonu, 4,68% wag. gliceryny, 0,77% wag. ksylitolu, 10,18% wag. polisiloksanu, 40,21% wag. metakrylanu hydroksypropylu. Uzyskany uretano-akrylan jest bezbarwnym poliizocyjanianem o konsystencji lepkiej cieczy oraz o następującej charakterystyce:

- zawartość grup izocyjanianowych – 0% wag.
- lepkość w temperaturze 110°C = 0,76 Pa*s (szybkość ścinania: 2000 l/s);
- średnia funkcyjność: 3,77 (GPC).

Sposób wytwarzania uretano-akrylanu o zwiększonej funkcyjności, w pierwszym przykładzie realizacji, prowadzi się z wykorzystaniem kolby trójściennej zaopatrzonej w mieszałdo, chłodnicę zwrotną, termometr, wkraplacz i rurkę z doprowadzeniem azotu. W pierwszym etapie do kolby wprowadza się składnik izocyjanianowy w postaci diizocyjanianu izoforonu, w ilości 866,58 g; 3,9 mol, oraz katalizator w postaci dialurynianu dibutylocyny w ilości 0,9 g. Następnie miesza się intensywnie i po zakończeniu mieszania całość podgrzewa się do temperatury 65°C i za pomocą wkraplacza do mieszaniny reakcyjnej dozuje się mieszaninę zawierającą glicerynę w ilości 92,09 g; 1,0 mola, ksylitol w ilości 15,22 g; 0,1 mola, a także liniowy polisiloksan zakończony obustronnie ugrupowaniami hydroksyalkoksyłowymi o masie cząsteczkowej z zakresu 800 do 5000 w ilości 200,00 g; 0,2 mola. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę reakcyjną podgrzewa się do temperatury 110°C przy intensywnym mieszaniu do momentu, aż zawartość grup izocyjanianowych obniży się do 19% wag. Po czym przechodzi się do etapu drugiego,

w którym mieszaninę reakcyjną schładza się do temperatury 80°C, dodaje się do niej hydrochinon, w ilości 0,05 g, 0,002 mol, oraz dozuje metakrylan 2-hydroksyetylu w ilości 507,39 g, 3,9 mol. Następnie mieszaninę reakcyjną miesza się intensywnie do zaniku grup izocyjanianowych utrzymując temperaturę 80°C. Po czym mieszaninę reakcyjną chłodzi się do temperatury pokojowej i otrzymuje biały poliizocyjanian o konsystencji lepkiej cieczy.

Mieszanie prowadzono z prędkością 40 obr./min.

Sposób wytwarzania uretano-akrylanu o zwiększonej funkcyjności, w drugim przykładzie realizacji, prowadzi się z wykorzystaniem kolby trójszyjnej jak w pierwszym przykładzie realizacji. Do kolby wprowadza się składnik izocyjanianowy w postaci diizocyjanianu izoformonu, w ilości 866,58 g; 3,9 mol, oraz katalizator w postaci dilaurynianu dibutylocyny w ilości 0,9 g. Następnie miesza się intensywnie a po zakończeniu mieszania całość podgrzewa się do temperatury 65°C i za pomocą wkraplacza do mieszaniny reakcyjnej dozuje się mieszaninę zawierającą glicerynę w ilości 92,09 g; 1,0 mola, ksylitol w ilości 15,22 g; 0,1 mola, a także liniowy polisiloksan zakończony obustronnie ugrupowaniami hydroksyalkilowymi o masie cząsteczkowej w zakresie od 800 do 5000 w ilości 200,00 g; 0,2 mola. Po zakończeniu wkrapiania mieszaninę reakcyjną podgrzewa się do temperatury 110°C przy intensywnym mieszaniu do momentu, aż zawartość grup izocyjanianowych obniży się do 19% wag. Po czym przechodzi się do etapu drugiego, w którym mieszaninę reakcyjną schładza się do temperatury 80°C, dodaje się do niej hydrochinon, w ilości 0,05 g, 0,002 mol, oraz dozuje metakrylan hydroksypropylu w ilości 561,99 g, 3,9 mola. Następnie mieszaninę reakcyjną miesza się intensywnie do zaniku grup izocyjanianowych utrzymując temperaturę 80°C. Po czym mieszaninę reakcyjną chłodzi się do temperatury pokojowej i otrzymuje biały poliizocyjanian o konsystencji lepkiej cieczy.

Mieszanie prowadzono z prędkością 60 obr./min.

Uretano-akrylany opisane w przykładach wykonania w celu wytworzenia lakieru proszkowego zmieszano z typową nienasyconą żywicą poliestrową przeznaczoną do farb i lakierów proszkowych, o L_{OH} w zakresie 50–75 mgKOH/g, $T_g = 48–52^\circ\text{C}$; $L_k = 1,5–6,0$ mgKOH/g, lepkości w temp. $165^\circ\text{C} = 7,0–8,0$ Pa*s, oraz dodatkami ułatwiającymi odgazowanie, dodatkami zwiększającymi rozlewność i fotoinicjatorem. Odważone surowce wstępnie zmielono, a następnie otrzymany proszek wyłoczono. Wyłoczoną mieszaninę pokruszono i zmielono w młynie, a następnie w celu wyeliminowania, zbyt dużych cząstek przesiano przez sito o średnicy oczek w zakresie 60–150 μm . Z wykorzystaniem tak przygotowanych lakierów proszkowych wykonano próbki 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 utwardzono pod wpływem promieniowania UV przy pomocy lampy żelazowej 200–800 nm – DYMAX – Light Curing System. UVC-5. Próbki lakierów proszkowych i powłok wykorzystujących uretano-akrylany opisane w przykładach wykonania charakteryzowały się właściwościami przedstawionymi w poniższej tabeli, w której dodatkowo zestawiono je z próbką porównawczą zawierającą powłokę wykonaną lakierem proszkowym z uretano-akrylanem bez dodatku cukrolu zawierającego od 4 do 6 atomów węgla oraz pierwszo- i drugorzędowe grupy hydroksylowe. Porównawczy uretano-akrylan zawiera 59,11% wag. diizocyjanianu izoformonu, 6,28% wag. gliceryny oraz 34,61% wag. metakrylanu 2-hydroksyetylu.

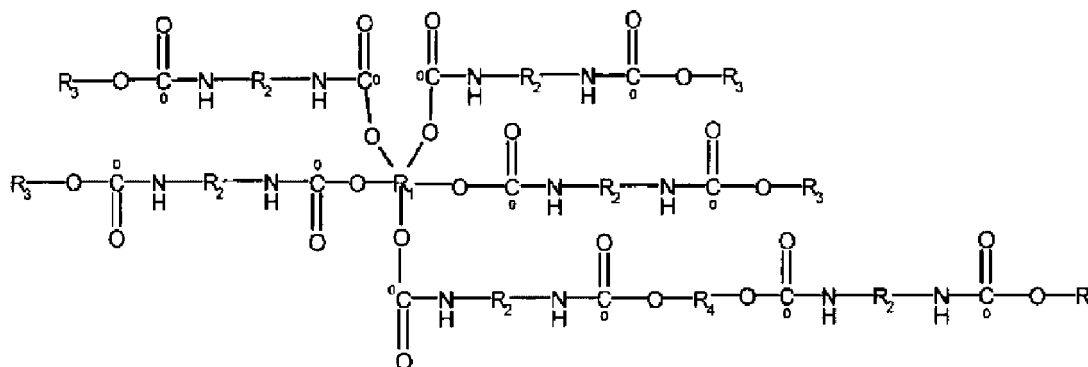
Mierzony parametr	Próbka porównawcza	Pierwszy przykład wykonania	Drugi przykład wykonania
chropowatość (Ra/Rz), μm	0,41/2,29	0,48/3,01	0,57/2,79
połysk, 60°, GU	75,3	81,98	88,86
kąt zwilżania dla wody, deg	70,6	88,08	88,07
odporność na zarysowanie, g	300	1500	1450
twardość względna	0,62	0,75	0,68
przyczepność do podłoża stalowego, skala 0-5 (0-najlepsza, 5-najgorsza)	0	0	0
Test MEK (30 potarc)	3	4	4

Zastrzeżenia patentowe

1. Uretano-akrylan o zwiększonej funkcyjności, zawierający składnik izocyjanianowy, **znamienny tym**, że zawiera od 4,5% do 7,9% wag. gliceryny, cukrol zawierający w cząsteczce od 4 do 6 atomów węgla oraz pierwszo- i drugorzędowe grupy hydroksylowe, a ponadto od 1 do 20% wag. liniowego polisiloksanu, przy czym zawartość składnika izocyjanianowego wynosi od 44 do 58% wag., zaś zawartość akrylanu wynosi od 30 do 41% wag., a akrylan jest w postaci metakrylanu 2-hydroksyetylu lub metakrylanu hydroksypropylu, a ponadto uretano-akrylan jest o wzorze 1.
2. Uretano-akrylan według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jego liniowy polisiloksan jest zakończony obustronnie ugrupowaniami hydroksyalkilowymi.
3. Uretano-akrylan według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że jego liniowy polisiloksan jest zakończony obustronnie ugrupowaniami hydroksyalkoksyłowymi.
4. Uretano-akrylan według zastrz. 2 albo 3, **znamienny tym**, że jego liniowy polisiloksan ma masę cząsteczkową w zakresie od 500 do 10 000.
5. Uretano-akrylan według jednego z zastrz. od 2 do 4, **znamienny tym**, że jego liniowy polisiloksan ma masę cząsteczkową w zakresie od 800 do 5 000.
6. Uretano-akrylan według jednego z zastrz. od 1 do 5, **znamienny tym**, że jako cukrol zawiera ksylitol.
7. Uretano-akrylan według jednego z zastrz. od 1 do 6, **znamienny tym**, że jako cukrol zawiera sorbitol.
8. Uretano-akrylan według jednego z zastrz. od 1 do 7, **znamienny tym**, że zawiera glikol polietylenowy.
9. Sposób wytwarzania uretano-akrylanu o zwiększonej funkcyjności, określonego w zastrz. od 1 do 8, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie do reaktora wprowadza się składnik izocyjanianowy w ilości od 44 do 58% wag., a następnie dodaje się do niego katalizator w ilości od 0,05 do 0,9% wag., po czym całość miesza się intensywnie, a następnie do mieszaniny reakcyjnej dozuje się mieszaninę gliceryny i cukrolu zawierającego w cząsteczce od 4 do 6 atomów węgla oraz pierwszo- i drugorzędowe grupy hydroksylowe, w ilości od 0,3 do 0,7 mola grup hydroksylowych na 1 mol grup izocyjanianowych składnika izocyjanianowego, po czym mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury z przedziału 100 do 120°C i intensywnie miesza utrzymując tę temperaturę, następnie przechodzi się do etapu drugiego, w którym mieszaninę reakcyjną chłodzi się do temperatury z przedziału od 75°C do 85°C i dozuje się akrylan w ilości od 30% do 41% wag., mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze z przedziału 75°C do 85°C intensywnie mieszając aż do zaniku grup izocyjanianowych, przy czym w pierwszym etapie stosuje się mieszaninę gliceryny i cukrolu zawierającą od 1 do 20% wag. liniowego polisiloksanu, w przeliczeniu na całkowitą masę składników, a w drugim etapie akrylan stosuje się w postaci metakrylanu 2-hydroksyetylu lub metakrylanu hydroksypropylu.
10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że w etapie pierwszym mieszaninę gliceryny i cukrolu dozuje się w ilości 0,4 do 0,6 mola grup hydroksylowych na 1 mol grup izocyjanianowych składnika izocyjanianowego.
11. Sposób według jednego z zastrz. od 9 do 10, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie stosuje się mieszaninę gliceryny i cukrolu zawierającą od 5 do 20% wag. polisiloksanu, w przeliczeniu na całkowitą masę składników.
12. Sposób według jednego z zastrz. od 9 do 11, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie stosuje się liniowy polisiloksan zakończony obustronnie ugrupowaniami hydroksyalkilowymi.
13. Sposób według jednego z zastrz. od 9 do 11, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie stosuje się liniowy polisiloksan zakończony obustronnie ugrupowaniami hydroksyalkoksyłowymi.
14. Sposób według jednego z zastrz. od 9 do 13, **znamienny tym**, że stosuje się liniowy polisiloksan o masie cząsteczkowej w zakresie od 500 do 10 000.
15. Sposób według jednego z zastrz. od 9 do 14, **znamienny tym**, że stosuje się polisiloksan o masie cząsteczkowej w zakresie od 800 do 5 000.
16. Sposób według jednego z zastrz. od 9 do 15, **znamienny tym**, że stosowany w pierwszym etapie składnik izocyjanianowy wybiera się z diizocyjanianów.
17. Sposób według zastrz. 16, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie jako składnik izocyjanianowy stosuje się diizocyjanian izoforonu.

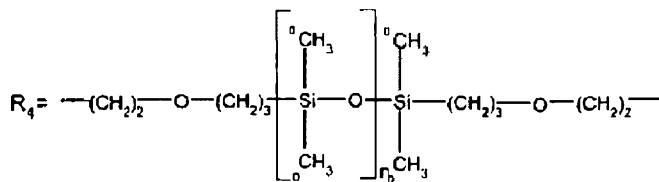
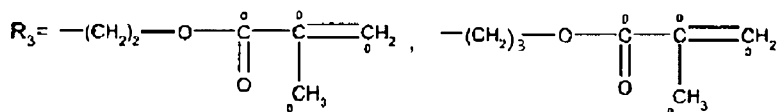
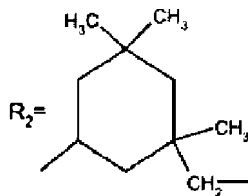
18. Sposób według jednego z zastrz. od 9 do 17, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie jako katalizator stosuje się dialurynian dibutylocyny.
19. Sposób według jednego z zastrz. od 9 do 18, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie po podgrzaniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury z przedziału od 100 do 120°C, mieszanie prowadzi się do momentu obniżenia zawartości grup izocyjanianowych do 19% wag.
20. Sposób według jednego z zastrz. od 9 do 19, **znamienny tym**, że w drugim etapie po dodaniu akrylanu, intensywne mieszanie mieszaniny reakcyjnej prowadzi się do zaniku grup izocyjanianowych.

Rysunki

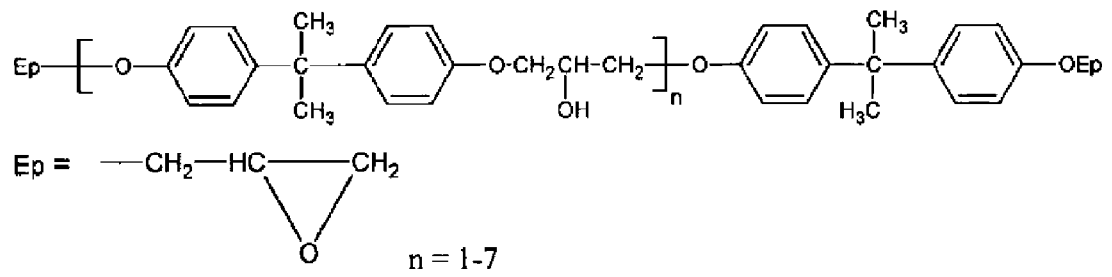
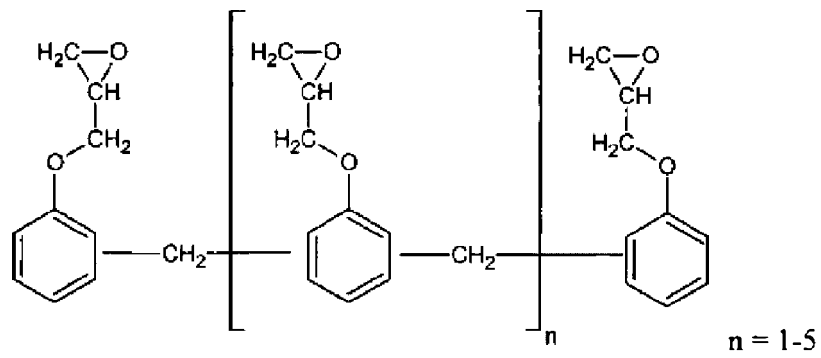


gdzie:

R_1 = segment pochodzący od cukru zawierającego 4 do 6 atomów węgla w cząsteczce



Wzór 1

*Wzór I**Wzór II*