RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **239821**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **428226**

(22) Data zgłoszenia: **26.01.2016**

(62) Numer zgłoszenia, z którego nastąpiło wydzielenie: **415905**

(51) Int.Cl.
*C08G 18/61 (2006.01)*
*C08G 18/75 (2006.01)*
*C08G 18/80 (2006.01)*
*C08G 18/28 (2006.01)*

(54) **Sposób wytwarzania blokowanych poliizocyjanianów do poliuretanowych powłok proszkowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
**31.07.2017 BUP 16/17**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
**17.01.2022 WUP 03/22**

(73) Uprawniony z patentu:
**POLITECHNIKA RZESZOWSKA IM. IGNACEGO ŁUKASIEWICZA, Rzeszów, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:
**BARBARA PILCH-PITERA, Rzeszów, PL**
**PIOTR FRANCISZEK KRÓL, Rzeszów, PL**
**ŁUKASZ JULIAN BYCZYŃSKI, Rzeszów, PL**
**JOANNA MARIA WOJTURSKA, Rzeszów, PL**

(74) Pełnomocnik:
**rzecz. pat. Elżbieta Pietruszyńska**

PL 239821 B1

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania blokowanych poliizocyjanianów do poliuretanowych powłok proszkowych. Wynalazek znajduje zastosowanie w dziedzinie proszkowych farb i lakierów przeznaczonych do malowania karoserii i części samochodowych, ram rowerowych i motocyklowych, sprzętu AGD, elementów metalowych przeznaczonych na place zabaw, konstrukcji metalowych, maszyn rolniczych, metalowych siatek, blach, rur, prętów, puszek, aparatów, np. medycznych i innych.

Typowe poliuretanowe powłokowe systemy proszkowe zawierają stały składnik poliizocyjanianowy z zablokowanymi grupami izocyjanianowymi (PIC), stałą żywicę poliestrową lub poliakrylową zakończoną grupami hydroksylowymi, katalizator, środki pomocnicze (związki ułatwiające nanoszenie powłok, przyspieszające odgazowanie, zwiększające rozlewność) oraz różne dodatki w zależności od zastosowania (pigmenty, napełniacze, inhibitory korozji, biocydy, antypireny, antyoksydanty).

Bardzo duże znaczenie praktyczne mają powłoki hydrofobowe, o niskiej swobodnej energii powierzchniowej, które są łatwe w czyszczeniu lub dają efekt samooczyszczania, mające zwiększoną odporność mechaniczną, chemiczną, termiczną i starzeniową, bez względu na obszar ich potencjalnego zastosowania. Przykładowo, zastosowanie diizocyjanianów aromatycznych do otrzymywania powłok jest ograniczone ze względu na mniejszą odporność tak wytwarzanych powłok na czynniki atmosferyczne, stąd możliwe jest ich zastosowanie tylko do powłok przeznaczonych do wewnątrz pomieszczeń.

Powłoki poliuretanowe 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).

Wbudowanie grup siloksanowych lub zawierających fluor do poliizocyjanianów zawierających grupy allofanianowe w celu zmniejszenia napięcia powierzchniowego poliizocyjanianów i swobodnej energii powierzchniowej otrzymanych powłok poliuretanowych znane jest z US5541281, US5574122, US5576411, US5646227, US5691439 i US5747629. Wadą poliizocyjanianów ujawnionych w tych patentach jest to, że są one otrzymywane w reakcji nadmiaru monomerycznych diizocyjanianów ze związkami zawierającymi albo fluor albo grupy siloksanowe. Po zakończeniu reakcji nieprzereagowane monomeryczne diizocyjaniany muszą być usunięte za pomocą kosztownego procesu destylacji cienkowarstwowej.

PL/EP1919974 ujawnia proces wbudowania alkoholu poli(dimetylosiloksanowego) (Silaplane FM 0411) w ilości 1% wag. do poliizocyjanianów wytworzonych z udziałem diizocyjanianu izoforonu (IPDI) zawierających grupy uretanowe i allofanianowe. W wyniku modyfikacji swobodna energia powierzchniowa (SEP) poliizocyjanianów obniżyła się z 0,047 J/m$^2$ do 0,024 J/m$^2$. PIC te zastosowane do jednoskładnikowych powłok utwardzalnych wilgocią i powłok dwuskładnikowych przyczyniły się do obniżenia ich wartości SEP z 0,033 J/m$^2$ do 0,031 J/m$^2$ przy zawartości grup -Si-O- 0,34%. Autorzy opisują także możliwość zastosowania poliizocyjanianów o niskiej SEP jako koncentratów do rozcieńczania poliizocyjanianów niemodyfikowanych.

EP0848024 ujawnia sposób wbudowania alkoholu poli(dimetylosiloksanowego) do poliizocyjanianów otrzymanych z 1,6-diizocyjanianoheksanu (HDI) lub diizocyjanianu izoforonu (IPDI), polegający na wytworzeniu najpierw uretanu w wyniku reakcji diizocyjanianu z alkoholem, a później ugrupowań allofanianowych. SEP powłok dwuskładnikowych rozpuszczalnikowych otrzymanych z udziałem syntezowanych PIC o zawartości grup siloksanowych 0,06% obniżyła się z wartości 0,0315 J/m$^2$ do 0,0217 J/m$^2$.

SEP powłok opisanych w patencie US5574122 powstałych w wyniku usieciowania mieszaniny żywicy poliestrowej i poliakrylowej poliizocyjanianem zawierającym grupy allofanianowe z wbudowanym alkoholem poli(dimetylosiloksanowym) o masie cząsteczkowej 1000 uległa obniżeniu z wartości 0,0437 J/m$^2$ do 0,025 J/m$^2$. Podobne wartości SEP uzyskano w przypadku powłok utwardzanych PIC z wbudowanym kopolimerem poli(dimetylosiloksanowym) i poli(oksyetylenowym) o masie cząsteczkowej 1200, zawierającym dwie grupy hydroksylowe, co ujawniono w patencie US5646227.

Problemem technicznym stawianym przed niniejszym wynalazkiem jest opracowanie takiego sposobu wytwarzania zmodyfikowanego poliizocyjanianu, który będzie mógł być wykorzystany do wytwarzania udoskonalonych systemów proszkowych, przy czym po usieciowaniu typowymi żywicami stosowanymi do systemów proszkowych pozwoli na otrzymanie powłok poliuretanowych o większej hydrofobowości, niskiej swobodnej energii powierzchniowej i innych cennych właściwościach, w tym lepszej odporności na ścieranie i zarysowanie niż wyroby sieciowane typowymi poliizocyjanianami stosowanymi

do farb i lakierów proszkowych. Pożądane jest również, by wytworzony na jego bazie poliuretanowy system proszkowy był kompatybilny z popularnymi metodami przetwórstwa i nanoszenia, w szczególności metodą Tribo i Corona. Nieoczekiwanie, wspomniane problemy techniczne rozwiązał prezentowany wynalazek.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania blokowanych poliizocyjanianów do poliuretanowych powłok proszkowych, charakteryzujący się tym, że:

a) monomery składnika izocyjanianowego wybranego 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(izocyjaniano-metyleno)cykloheksan, 2,4- i 2,6-diizocyjanian toluilenu, 3,5-tris(izocyjanianometyleno)-benzen i diizocyjanian m- i p-tetrametyloksylilenu (TMXD1) poddaje się reakcji w obecności środka biuretyzującego i co najmniej jednego katalizatora w temperaturze poniżej 65°C do wytworzenia mocznikopoliizocyjanianu,
b) prowadzi się biuretyzację mocznikopoliizocyjanianu wytworzonego w etapie a) w temperaturze poniżej 140°C,
c) przeprowadza się addycję polisiloksanu, który stanowi liniowy polisiloksan zakończony obustronnie ugrupowaniami hydroksyalkoksylowymi o masie cząsteczkowej w zakresie od 800 do 5000, w temperaturze 65°C,
d) blokuje się wolne grupy izocyjanianowe poliizocyjanianu środkiem blokującym w temperaturze poniżej 65°C.

Korzystnie, w etapie a) składnik izocyjanianowy i katalizator w ilości 0,10%–0,15% wag. umieszcza się w reaktorze i powoli dozuje się środek biuretyzujący w ilości od 0,4 mol do 0,1 mol na 1 mol składnika izocyjanianowego, zwłaszcza w ilości od 0,3 mol do 0,2 mol na 1 mol składnika izocyjanianowego.

Korzystnie, w etapie b) mieszaninę utrzymuje się we wspomnianej temperaturze do biuretyzacji składnika izocyjanianowego.

Korzystnie, w etapie c) polisiloksan dozuje się w ilości od 1% do 40%, zwłaszcza od 3% do 25% wag.

Korzystnie, w etapie d) środek blokujący wprowadza się aż do zaniku wolnych grup izocyjanianowych.

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

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

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

Przedmiotowym sposobem można otrzymać blokowane poliizocyjaniany zawierające 4–25% wag. polisiloksanu, 49,5–63,5% wag. składnika izocyjanianowego i 25,5–32,5% wag. środka blokującego.

Blokowane poliizocyjaniany wytworzone sposobem według wynalazku można stosować do wytwarzania poliuretanowych systemów proszkowych oraz poliuretanowych powłok proszkowych.

Zgodnie z opracowanym wynalazkiem nieoczekiwanie stwierdzono, że znaczny wzrost hydrofobowości powłok proszkowych można osiągnąć dzięki zastosowaniu jako środków sieciujących wytworzonych zgodnie z wynalazkiem blokowanych poliizocyjanianów zawierających wiązania biuretowe, modyfikowanych polisiloksanami zawierającymi ugrupowania hydroksyalkilowe lub hydroksyalkoksylowe lub zakończonymi jednostronnie dwiema grupami hydroksylowymi.

W reakcji stosuje się diizocyjaniany albo poliizocyjaniany o dużej masie cząsteczkowej, na bazie wszystkich wyżej wymienionych diizocyjanianów, zawierające ugrupowania izocyjanuranurowe, uretodionowe, iminooksadiazynodionowe, oksadiazynotrionowe, uretanowe, allofanianowe i/lub karbodiimidowe.

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. W reaktorze umieszcza się diizocyjanian i katalizatory w ilości 0,10–0,15%, ogrzewa do temperatury nieprzekraczającej 65°C i powoli dozuje środek biuretyzujący w ilości 0,4–0,1 mola, zwłaszcza 0,3–0,2 mola na 1 mol diizocyjanianu. Jako katalizatory mogą

być użyte powszechnie znane w przemyśle poliuretanów związki organiczne fosforu lub związki metaloorganiczne (J. Prakt. Chem. 336 (1994) str. 185–200, EP0157088 i EP0716080).

Po wprowadzeniu środka biuretyzującego postęp reakcji kontroluje się np. metodą miareczkowania acydymetrycznego oznaczając zawartość nieprzereagowanych grup -NCO. Po zakończeniu pierwszego etapu, mieszaninę w reaktorze ogrzewa się do temperatury nieprzekraczającej 140°C i utrzymuje w tej temperaturze, aż nastąpi biuretyzacja IC. Po zakończeniu tego etapu, dozuje się polisiloksan ilości 1–40%, zwłaszcza 3–25%. Preferowane jest zastosowanie liniowych polisiloksanów zakończonych obustronnie ugrupowaniami hydroksyalkoksylowymi o masie cząsteczkowej w zakresie 800–5000. Możliwe jest również zastosowanie liniowych polisiloksanów zakończonych obustronnie ugrupowaniami hydroksyalkilowymi lub zakończonych jednostronnie dwiema grupami hydroksylowymi o masie cząsteczkowej w zakresie 500–10000, zwłaszcza 800–5000. Użycie polisiloksanu zakończonego ugrupowaniem hydroksyalkilowym z dwiema grupami hydroksylowymi na jednym końcu łańcucha powoduje, że związek ten wbudowuje się do łańcucha poliizocyjanianu tylko jednym końcem, natomiast drugi pozostaje niezwiązany i jest niereaktywny chemicznie, a w związku z tym ma większą możliwość ruchliwości i migracji ku powierzchni tworzonej powłoki nadając jej właściwości typowe dla połączeń silikonowych.

W ostatnim etapie blokuje się wolne grupy -NCO wprowadzając środek blokujący i ogrzewa w temperaturze nieprzekraczającej 65°C, aż do zaniku grup -NCO. Gotowy produkt w postaci żywicznej wylewa się z reaktora, chłodzi do temperatury pokojowej i rozdrabnia.

Zsyntezowane poliizocyjaniany używa się jako środki sieciujące do sporządzenia lakierów proszkowych, z których następnie otrzymuje się powłoki.

W celu wytworzenia lakieru proszkowego modyfikowany PIC miesza się z typową żywicą poliestrową przeznaczoną do poliuretanowych farb i lakierów proszkowych o LOH w zakresie 30–45, zwłaszcza 35–40 mg KOH/g, Tg = 50–65°C, zwłaszcza 55–60°C, np. Rucote 102 lub Sirales 6110 oraz dodatkami ułatwiającymi odgazowanie, katalizatorem i dodatkami zwiększającymi rozlewność. Odważone surowce wstępnie się rozdrabnia, np. przy pomocy młynka elektrycznego, a następnie otrzymany proszek wytłacza. Wytłoczoną mieszankę kruszy się i miele w młynie, a następnie w celu wyeliminowania zbyt dużych cząstek przesiewa przez sito o średnicy oczek w zakresie 30–200 μm, zwłaszcza 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 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 140–170°C na czas 10–30 minut w celu utwardzenia powłok.

Kompozycje proszkowe tu opisane są przezroczyste i bezbarwne. W przypadku konieczności barwienia można wprowadzić do nich typowe pigmenty stosowane w przemyśle powłok proszkowych, np. biel tytanową rutylową $TiO_2$.

Blokowane poliizocyjaniany otrzymane sposobem według niniejszego wynalazku, po usieciowaniu dostępnymi żywicami stosowanymi do systemów proszkowych dostępnymi w handlu, pozwalają na otrzymanie powłok poliuretanowych o większej hydrofobowości, lepszej odporności na ścieranie i zarysowanie niż wyroby sieciowane typowymi poliizocyjanianami stosowanymi do farb i lakierów proszkowych. W szczególności, blokowane poliizocyjaniany oraz otrzymane na ich bazie systemy proszkowe charakteryzują się następującymi właściwościami: zwiększoną rozlewnością, zmniejszoną chropowatością, większym połyskiem, większym kątem zwilżania, mniejszą swobodną energią powierzchniową, większą odpornością na ścieranie, większą udarnością, większą tłocznością oraz doskonałą przyczepnością do podłoża, w szczególności stalowego. Wszystkie te korzystne właściwości uzyskanych produktów pozwalają zastosować niniejszy wynalazek do malowania elementów metalowych eksploatowanych na zewnątrz pomieszczeń w różnych sektorach gospodarki, a w szczególności w przemyśle motoryzacyjnym (malowanie karoserii samochodów, ram rowerów i motocykli), przemyśle wytwarzającym artykuły gospodarstwa domowego (malowanie lodówek, pralek, przedmiotów codziennego użytku), budownictwie (malowanie blach przeznaczonych na pokrycia dachowe, kaloryferów, elewacji, metalowych konstrukcji budowlanych, np. przeznaczonych na mosty i barierki), przemyśle okrętowym (malowanie den i innych części podwodnych statków) oraz maszynowym (malowanie części maszyn).

Wynalazek ilustrują następujące przykłady wykonania.

**Przykład 1** – sposób syntezy poliizocyjanianu (przykład porównawczy)

Do kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr, wkraplacz i rurkę z doprowadzeniem azotu wprowadzono diizocyjanian izoforonu (111,10 g; 0,500 mola) oraz katalizatory: fosforan dibutylu oraz trietyloaminę (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 60°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 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%. Po ochłodzeniu mieszaniny do 65°C dodano ε-kaprolaktam (49,74 g; 0,440 mola) i ogrzewano 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% wag.,
- Średnia funkcyjność (oznaczona metodą chromatografii żelowej (GPC)) – 3,87,
- Lepkość w temp. 120°C –10 Pa·s przy szybkości ścinania 200 $s^{-1}$.

**P r z y k ł a d 2** – sposób syntezy poliizocyjanianu modyfikowanego polisiloksanem

Do kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr, wkraplacz i rurkę z doprowadzeniem azotu wprowadzono diizocyjanian izoforonu (111,10 g; 0,500 mola) oraz katalizatory: fosforan dibutylu oraz trietyloaminę (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 60°C. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę reakcyjną utrzymywano w temperaturze 60°C przy intensywnym mieszaniu do momentu, aż zawartość grup izocyjanianowych obniżyła się do 27%. 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 17%. W kolejnym etapie mieszaninę reakcyjną ochłodzono do temperatury 65°C i dozowano polisiloksan X-22-160AS (firmy Shin Etsu) (30,6 g). Mieszaninę reakcyjną utrzymywano w tej temperaturze przy intensywnym mieszaniu do momentu, aż zawartość grup izocyjanianowych obniżyła się do 13,5%. Po ochłodzeniu mieszaniny do 65°C dodano ε-kaprolaktam (46,47 g; 0,411 mola) i ogrzewano 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 – 13,5% wag.,
- Średnia funkcyjność (GPC) – 3,38,
- Lepkość w temp. 120°C – 3 Pa·s przy szybkości ścinania 200 $s^{-1}$,
- Zawartość polisiloksanu – 19% wag.

Przykładowy skład PIC: 19% wag. polisiloksanu, 53,6% wag. diizocyjanianu, 27,6% wag. ε-kaprolaktamu. Stosując ten PIC jako środek sieciujący można otrzymać powłokę o zawartości 4,5% wag. polisiloksanu.

**P r z y k ł a d 3** – sposób wytwarzania lakieru proszkowego

Lakiery proszkowe wykonano mieszając wytworzony sproszkowany poliizocyjanian (136,30 g) z żywicą poliestrową Sirales 6110 (552,00 g), katalizatorem (WorleèAdd ST-70 (0,5%)), środkiem ułatwiającym rozlewność (Resiflow PH-240 (3%)) i środkami ułatwiającymi odgazowanie (WorleèAdd 902 (1,5%) i benzoiną (1%)). Zmieszane składniki wstępnie mielono, a następnie wytłaczano na wytłaczarce 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.

**P r z y k ł a d 4** – sposób wykonania powłok z lakieru proszkowego

Powłoki wykonano nanosząc przesianą frakcję proszku metodą elektrostatyczną za pomocą pistoletu ręcznego PEM X-1 z wbudowaną elektrodą kontrolowanego za pomocą sterownika EPG Sprint X na znormalizowane płytki stalowe i utwardzając w temperaturze 170°C w czasie 20 min. Zawartość polisiloksanu w powłoce wynosiła 4,5% wag.

Próbki lakierów proszkowych i powłok otrzymane według przedstawionych powyżej przykładów realizacji charakteryzowały się właściwościami przedstawionymi w poniższej Tabeli 1, w której zestawiono je z właściwościami próbki porównawczej. Dane przedstawione w tym zestawieniu potwierdzają uzyskanie korzystniejszych właściwości powłok z lakieru proszkowego wytworzonego z zastosowaniem poliizocyjanianu modyfikowanego polisiloksanem w porównaniu z powłokami wytworzonymi z zastosowaniem klasycznego poliizocyjanianu.

Tabela 1

| Mierzony parametr | Próbka porównawcza | Próbka zawierająca 4,5% polisiloksanu X-22-160AS |
|---|---|---|
| rozlewność, mm | 7,0 | 27,7 |
| chropowatość ($R_a/R_z$), µm | 1,16/3,18 | 0,46/1,87 |
| połysk, 60°, % | 61,5 | 79,0 |
| kąt zwilżania dla wody, deg | 90,4 | 102,5 |
| swobodna energia powierzchniowa, $mJ/m^2$ | 38,77 | 18,43 |
| odporność na ścieranie, kg/µm | 0,49 | 0,73 |
| udarność, cm | 30 | 50 |
| tłoczność, mm | 7,0 | 11,4 |
| przyczepność do podłoża stalowego, skala 0-5 (0-najlepsza, 5-najgorsza) | 0 | 0 |

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania blokowanych poliizocyjanianów do poliuretanowych powłok proszkowych, znamienny tym, że:
   a) monomery składnika izocyjanianowego wybranego 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) poddaje się reakcji w obecności środka biuretyzującego i co najmniej jednego katalizatora w temperaturze poniżej 65°C do wytworzenia mocznikopoliizocyjanianu,
   b) prowadzi się biuretyzację mocznikopoliizocyjanianu wytworzonego w etapie a) w temperaturze poniżej 140°C,
   c) przeprowadza się addycję polisiloksanu, który stanowi liniowy polisiloksan zakończony obustronnie ugrupowaniami hydroksyalkoksylowymi o masie cząsteczkowej w zakresie od 800 do 5000, w temperaturze 65°C,
   d) blokuje się wolne grupy izocyjanianowe poliizocyjanianu środkiem blokującym w temperaturze poniżej 65°C.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w etapie a) składnik izocyjanianowy i katalizator w ilości 0,10%–0,15% wag. umieszcza się w reaktorze i powoli dozuje się środek biuretyzujący

w ilości od 0,4 mol do 0,1 mol na 1 mol składnika izocyjanianowego, korzystnie w ilości od 0,3 mol do 0,2 mol na 1 mol składnika izocyjanianowego.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że w etapie b) mieszaninę utrzymuje się we wspomnianej temperaturze do biuretyzacji składnika izocyjanianowego.
4. Sposób według jednego z zastrz. 1–3, **znamienny tym**, że w etapie c) polisiloksan dozuje się w ilości od 1% do 40%, korzystnie od 3% do 25% wag.
5. Sposób według jednego z zastrz. 1–4, **znamienny tym**, że w etapie d) środek blokujący wprowadza się aż do zaniku wolnych grup izocyjanianowych.
6. Sposób według jednego z zastrz. 1–5, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się związek organiczny fosforu, związek metaloorganiczny lub związek aminowy wybrany z grupy obejmującej fosforan dibutylu, dilaurynian dibutylocyny, oktanian cyny, trietyloaminę i trietylenodiaminę.
7. Sposób według jednego z zastrz. 1–6, **znamienny tym**, że jako środek biuretyzujący stosuje się wodę, kwas mrówkowy lub alkohol.
8. Sposób według jednego z zastrz. 1–7, **znamienny tym**, że jako środek blokujący stosuje się ε-kaprolaktam, malonian dietylu, oksymy lub 3,5-dimetylopirazol.