



POLITECHNIKA RZESZOWSKA

im. Ignacego Łukasiewicza

WYDZIAŁ CHEMICZNY



PRACA DOKTORSKA

**Badania nad syntezą środków sieciujących do niskotemperaturowych
lakierów proszkowych**

mgr inż. Dominika Czachor-Jadacka

PROMOTOR

dr hab. Barbara Pilch-Pitera, prof. PRz.

PROMOTOR POMOCNICZY

dr inż. Maciej Kisiel

Rzeszów 2023

Ta praca nie mogłaby powstać bez pomocy i wsparcia wielu osób, którym w tym miejscu pragnę złożyć wyrazy mojej wdzięczności.

Serdecznie dziękuję mojemu Promotorowi
dr hab. Barbarze Pilch-Piterze, prof. PRz.
za wsparcie, możliwość rozwoju naukowego i merytoryczne ukierunkowanie niniejszej pracy
oraz za przekazaną wiedzę i doświadczenie.

Mojemu Promotorowi pomocniczemu
dr Maciejowi Kisielowi
za poświęcony czas przy realizacji badań, interpretacji wyników, wsparcie i uprzyjemnienie
drogi do obrony pracy doktorskiej.

W szczególności podziękowania kieruję do
mojego męża Damiana,
za nieustającą wiarę w mój sukces i wsparcie podczas realizacji studiów doktoranckich
jak i w życiu prywatnym.

Bardzo dziękuję również mojej **Rodzinie i Przyjaciółom,**
szczególnie moim **Rodzicom** oraz **kuzynce Asi.**

Many thanks also to **Kevin Biller**, who helped make my one small dream come true.
Thank you for sharing your knowledge and experience in powder coatings with me.

Ta praca jest dla mnie

Niniejsza rozprawa doktorska została częściowo zrealizowana dzięki finansowaniu projektu „Badania nad powłokami proszkowymi utwardzanymi za pomocą promieniowania UV” BPN/BEK/2022/1/00168 przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej w ramach Programu NAWA Bekker.



NARODOWA AGENCJA
WYMIANY AKADEMICKIEJ

SPIS TREŚCI

WYKAZ SKRÓTÓW	13
1. WPROWADZENIE	15
2. PODSTAWY TEORETYCZNE PODJĘTEJ TEMATYKI BADAWCZEJ	17
2.1. Charakterystyka farb i lakierów proszkowych.....	17
2.2. Poliuretanowe wyroby lakierowe proszkowe	20
2.2.1. Blokowane poliizocyjaniany	21
2.2.2. Wpływ struktury diizocyjanianu i środka blokującego na temperaturę odblokowania bPIC 24	
2.3. Wyroby lakierowe sieciowane za pomocą promieniowania UV	26
3. CELE NAUKOWE PRACY	29
4. CZĘŚĆ BADAWCZA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ	31
4.1. Badania nad syntezą środków sieciujących dedykowanych do niskotemperaturowych lakierów poliuretanowych.....	32
4.2. Badania nad syntezą środków sieciujących dedykowanych do lakierów niskotemperaturowych sieciowanych za pomocą promieniowania UV	38
5. PODSUMOWANIE	45
WYKAZ RYSUNKÓW I TABEL.....	49
BIBLIOGRAFIA.....	51
STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM.....	59
STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM	61
WYKAZ OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH DOKTORANTA	63
KOPIE ARTYKUŁÓW NAUKOWYCH STANOWIĄCYCH ROZPRAWĘ DOKTORSKĄ	73
OŚWIADCZENIA DOKTORANTA I WSPÓŁAUTORÓW DOTYCZĄCE MERYTORYCZNEGO I PROCENTOWEGO UDZIAŁU W POWSTANIU ARTYKUŁÓW NAUKOWYCH	164

WYKAZ PRAC NAUKOWYCH WCHODZĄCYCH W SKŁAD CYKLU PUBLIKACJI STANOWIĄCEGO ROZPRAWĘ DOKTORSKĄ

Dla przedstawionych publikacji sumaryczny Impact Factor wynosi 22,214 a liczba punktów wg MEiN wynosi 520. Prace zostały posegregowane według tematyki badawczej.

[P1] Czachor-Jadacka D., Pilch-Pitera B., Byczyński Ł., Kisiel M., Ziolo A., Hydrophobic polyurethane powder clear coatings with lower curing temperature: Study on the synthesis of new blocked polyisocyanates, *Progress in Organic Coatings*, 159, 106402 (2021) 1-11.

IF₂₀₂₁=6,13 IF_{5 years}= 4,871 Liczba pkt. wg listy MEiN: 100 pkt.

[P2] Czachor-Jadacka D., Pilch-Pitera B., Kisiel M., Thomas J., “Polyurethane powder coatings with low curing temperature: research on the effect of chemical structure of crosslinking agent on the properties of coatings”, *Progress in Organic Coatings*, 182, 107662 (2023).

IF₂₀₂₃=6,206 IF_{5 years}= 4,871 Liczba pkt. wg listy MEiN: 100 pkt.

[P3] Czachor-Jadacka D., Pilch-Pitera B., Florczak Ł., Właściwości ochronne niskotemperaturowych poliuretanowych lakierów proszkowych o zwiększonej hydrofobowości, *Ochrona przed korozją* 64, 11 (2021) 363-369.

Liczba pkt. wg listy MEiN: 40 pkt.

[P4] Pojnar K., Pilch-Pitera B., **Czachor-Jadacka D.,** Florczak Ł., „Właściwości ochronne niskotemperaturowych poliuretanowych lakierów proszkowych na bazie żywic akrylowych” *Ochrona przed Korozją* 65, 7 (2022) 222-231.

Liczba pkt. wg listy MEiN: 40 pkt.

[P5] Czachor-Jadacka D., Pilch-Pitera B., Progress in Development of UV Curable Powder Coatings, *Progress in Organic Coatings*, 158, 106355 (2021).

IF₂₀₂₁=6,13 IF_{5 years}= 4,871 Liczba pkt. wg listy MEiN: 100 pkt.

[P6] Czachor-Jadacka D., Pilch-Pitera B., Kisiel M., Gumieniak J., Hydrophobic UV-Curable Powder Clear Coatings: Study on the Synthesis of New Crosslinking Agents Based on Raw Materials Derived from Renewable Sources, *Materials*, 14, 4710 (2021) 1-16.

IF₂₀₂₁=3,748 Liczba pkt. wg listy MEiN: 140 pkt.

***[P7] **Czachor-Jadacka D.**, Biller K., Pilch-Pitera B., “Recent development advances in bio-based powder coatings: a review”, *Journal of Coatings Technology and Research* – po pozytywnych recenzjach.

IF₂₀₂₁=2,339 IF_{5 years}= 2,455 Liczba pkt. wg listy MEiN: 70 pkt.

WYKAZ SKRÓTÓW

AO	acetone oxime	oksym acetonu
bPIC	blocked polyisocyanane	blokowany poliizocyjanian
DBTL	dibutyltin dilaurate	dilaurynian dibutylocyny
DMA	dynamic mechanical analysis	dynamiczna analiza mechaniczna
DSC	differential scanning calorimetry	różnicowa kalorymetria scanningowa
EIS	electrochemical Impedance Spectroscopy	elektrochemiczna impedancyjna spektroskopia
FT-IR	Fourier-transform infrared spectroscopy	spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
GPC	gel permeation chromatography	chromatografia żelowa
H₁₂MDI	4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate	diizocyjanian 4,4'-dicyklohesylometanu
HDI	hexamethylene diisocyanate	diizocyjanian heksametylenu
HEA	2-hydroxyethyl acrylate	akrylan 2-hydroksyetylu
HEMA	2-hydroxyethyl methacrylate	metakrylan 2-hydroksyetylu
IPDI	isophorone diisocyanate	diizocyjanian izoforonu
MEKO	methyl ethyl ketoxime	oksym ketonu etylowo-metylowego, oksym 2-butanonu
-NCO	isocyanate group	grupa izocyjanianowa
NMR	nuclear magnetic resonance spectroscopy	spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego
-OH	hydroxyl group	grupa hydroksylowa
PIC	polyisocyanate	poliizocyjanian

PU	polyurethane		poliuretan
TDI	toluene diisocyanate		diizocjanian toluilenu
TG	thermogravimetric analysis		analiza termogravimetryczna
TMXDI	tetramethylxylylene diisocyanate		diizocyjanianu tetrametyloksylilenu
UV	ultraviolet radiation		promieniowanie ultrafioletowe
VOC, LZO	volatile organic compounds		lotne związki organiczne
XPS	X-ray Spectroscopy	Photoelectron	spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X

1. WPROWADZENIE

Tematyka podjęta w ramach pracy doktorskiej dotyczy modyfikacji farb i lakierów proszkowych a w szczególności badań nad syntezą nowych środków sieciujących do niskotemperaturowych lakierów proszkowych.

Rynek farb i lakierów proszkowych jest szybko rozwijającą się branżą, która według prognoz w najbliższych latach będzie się nadal prężnie rozwijać. Na podstawie raportu Markets and Markets, wielkość globalnego rynku farb i lakierów proszkowych została wyceniona na 14,70 mld USD w 2022 roku i przewiduje się, że będzie rosła aż w 2028 roku osiągnie wielkość 19,90 mld USD [1]. Wzrost rynku farb i lakierów proszkowych jest napędzany przez szereg czynników w tym: rosnący popyt ze strony odbiorców takich jak przemysł motoryzacyjny, budowlany i meblarski oraz postęp w rozwoju technologii w szczególności zrównoważonych i przyjaznych dla środowiska wyrobów proszkowych o szerokim spektrum znakomitych właściwości. Region Azji i Pacyfiku jest największym rynkiem dla farb i lakierów proszkowych, przy czym Chiny i Indie są kluczowymi krajami napędzającymi wzrost w tym regionie. Rynek Ameryki Północnej i Europy jest również znaczący i charakteryzuje się rosnącym zapotrzebowaniem w sektorze wyrobów lakierowych bardziej ekologicznych dla środowiska [2,3]. Obecnie na świecie widoczny jest trend, polegający na dążeniu do rozwijania technologii przyjaznych środowisku i wytwarzania produktów bardziej ekologicznych. Związane to jest z rosnącą świadomością proekologiczną społeczeństwa oraz polityką ochrony środowiska krajów wysokorozwiniętych (m.in. dyrektywa 2004/42/WE Parlamentu Europejskiego z dnia 21 kwietnia 2004 r. w sprawie ograniczeń emisji lotnych związków organicznych).

Farby i lakiery proszkowe określane są jako bardziej ekologiczna alternatywa dla ciekłych wyrobów lakierowych, szczególnie rozpuszczalnikowych. Wyroby proszkowe to produkty bezrozpuszczalnikowe, nie emitujące lotnych związków organicznych (LZO). Podczas produkcji i aplikacji farb i lakierów proszkowych powstaje mniej niebezpiecznych odpadów dla środowiska w porównaniu z konwencjonalnymi wyrobami ciekłymi np. nie ma możliwości późniejszego wykorzystania niezużytego produktu dwuskładnikowego po zmieszaniu reaktywnych składników. Ponadto wyroby proszkowe podczas aplikacji w przeciwieństwie do produktów ciekłych, generują mniej odpadów, ponieważ proszek, który nie osadzi się na malowanym detalu, może zostać ponownie wykorzystany [4].

Na podstawie doniesień literaturowych i trendów panujących na rynku farb i lakierów proszkowych można zauważyć, że obecnie dąży się do rozwoju technologii niskotemperaturowych oraz stosowania surowców pochodzenia naturalnego zamiast petrochemicznych.

Wprowadzenie na rynek niskotemperaturowych wyrobów proszkowych stało się alternatywą dla produktów konwencjonalnych utwardzalnych w wysokiej temperaturze. Klasyczne wyroby proszkowe utwardzane są w temperaturze powyżej 160°C, co ogranicza ich możliwość stosowania jedynie do zabezpieczania powierzchni odpornych na wysoką temperaturę, głównie metali. Opracowanie wyrobów sieciujących w temperaturze poniżej 160°C pozwala na rozszerzenie ich aplikacji na podłoża o niższej odporności termicznej takie jak drewno, płyty MDF czy kompozyty. Materiały te ze względu na niską odporność termiczną i możliwość ich uszkodzenia w wysokiej temperaturze, obecnie powlekane są wyrobami ciekłymi. Dodatkowo niższa temperatura utwardzania pozwala na oszczędność energii potrzebnej do ogrzania pomalowanych detali w celu uzyskania, w pełni usieciowanej powłoki, co przy obecnym kryzysie energetycznym jest również bardzo ważnym aspektem ekologicznym i ekonomicznym. W przypadku wyrobów proszkowych poliuretanowych, obniżenie temperatury utwardzania może być osiągnięte poprzez zastosowanie specjalnych środków sieciujących o niższej temperaturze odblokowania. Do technologii niskotemperaturowych zalicza się również produkty utwardzalne za pomocą promieniowania UV. Dodatkową zaletą utwardzania powłok za pomocą promieniowania UV jest krótszy czas przebiegu reakcji sieciowania w porównaniu z procesami zachodzącymi podczas utwardzania termicznego [5].

Ze względów ekologicznych w sektorze farb i lakierów proszkowych również dąży się do ograniczenia stosowania surowców pochodzenia petrochemicznego. Monomery pochodzenia roślinnego otrzymywane np. ze skrobi, celulozy czy soi, z powodzeniem mogą być wykorzystane do produkcji żywic lub środków sieciujących do farb i lakierów proszkowych. Zastąpienie surowców petrochemicznych przez substraty pochodzące ze źródeł odnawialnych, pozwala na otrzymanie powłok, których właściwości mechaniczne są zachowane na podobnym poziomie w porównaniu do otrzymanych z wykorzystaniem konwencjonalnych półproduktów [6].

Tematyka badań podjęta w ramach niniejszej pracy doktorskiej odpowiada na obecne zapotrzebowania rynku wyznaczającego kierunki rozwoju technologii farb i lakierów

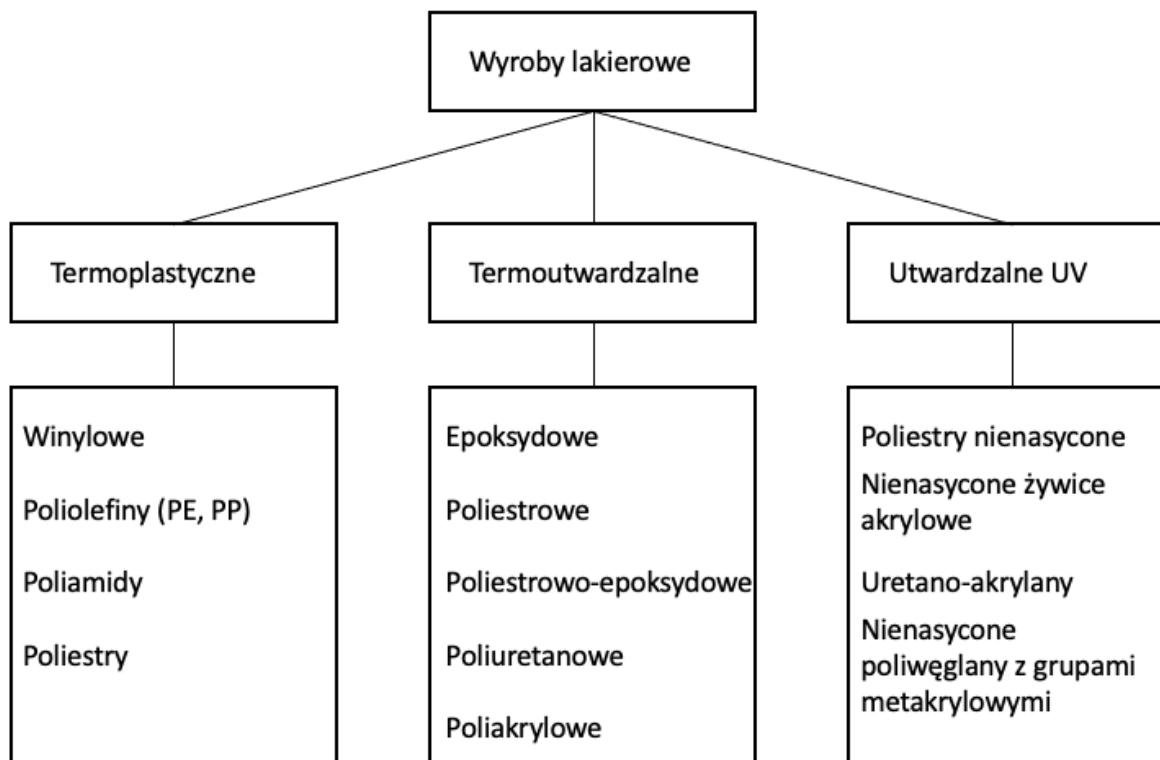
proszkowych. W celu rozwiązania problemu związanego ze słabą adhezją i wytrzymałością mechaniczną, będącego skutkiem zbyt niskiej gęstości usieciowania, pojawiających się na rynku pierwszych produktów komercyjnych na bazie nienasyconych żywic poliestrowych w niniejszej pracy, skoncentrowałam się na badaniach nad syntezą dedykowanych do nich wielofunkcyjnych środków sieciujących, których funkcyjność zwiększałam wykorzystując surowce pochodzące ze źródeł odnawialnych. Badania prowadziłam na układach sieciowanych termicznie oraz z wykorzystaniem technologii utwardzania za pomocą promieniowania UV. Zaproponowałam także sposób modyfikacji środków sieciujących, skutkujący poprawą właściwości mechanicznych powłok oraz zwiększeniem odporności na wodę, rozszerzając badania także o układy poliuretanowe.

2. PODSTAWY TEORETYCZNE PODJĘTEJ TEMATYKI BADAWCZEJ

2.1. Charakterystyka farb i lakierów proszkowych

Technologia malowania proszkowego to przyjazny dla środowiska, proces powlekania powierzchni detali, prowadzący do uzyskania powłok o bardzo dobrych parametrach mechanicznych oraz wysokich walorach użytkowych i dekoracyjnych.

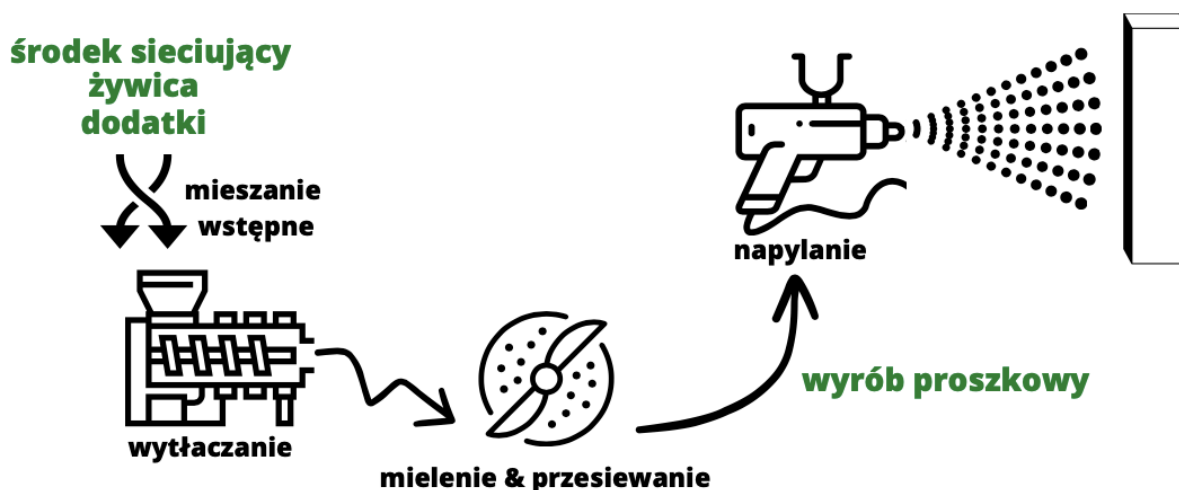
Farby i lakiery proszkowe zalicza się do kategorii jednoskładnikowych wyrobów powłokotwórczych. Termoutwardzalny wyrób lakierowy proszkowy jest to mieszanina składników w postaci stałej, w których skład wchodzi żywica, środek sieciujący oraz dodatki tzw. konieczne i funkcyjne. Do dodatków koniecznych zalicza się środki zwiększające rozlewność oraz środki ułatwiające odgazowanie. W przypadku lakierów pigmentowanych (farb) stosuje się pigmenty i napełniacze. Dodatki funkcyjne to np. związki zwiększające hydrofobowość, przewodnictwo elektryczne czy odporność na korozję [7–10]. Ze względu na mechanizm utwardzania, farby i lakiery proszkowe można podzielić na termoplastyczne, termoutwardzalne lub utwardzalne za pomocą promieniowania UV (**Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.**). Większość farb proszkowych to wyroby termoutwardzalne, które stanowią blisko 95% wielkości rynku. Do produktów termoutwardzalnych zaliczamy farby epoksydowe, poliestrowe, poliestrowo-epoksydowe, poliuretanowe, akrylowe oraz zawierające nienasycone żywice poliestrowe [11,12]. Żywice, które są stosowane w termoutwardzalnych kompozycjach to zazwyczaj amorficzne oligomery, których temperatura zeszklenia (T_g) powinna mieścić się w zakresie. 45-70°C.



Rysunek 1. Podział wyrobów lakierowych proszkowych ze względu na mechanizm utwardzania.

W latach 50-tych XX w. pojawiły się pierwsze farby proszkowe wprowadzone przez niemieckiego fizyka Erwina Gemmer'a. Na przestrzeni lat proces ich wytwarzania był optymalizowany i modernizowany [13]. Na rysunku 2 przedstawiono uproszczony schemat procesu wytwarzania wyrobów lakierowych proszkowych. Pierwszy etap wytwarzania polega na zmieszaniu wszystkich składników (tj. żywicy i środka sieciującego oraz dodatków) w odpowiednim stosunku wagowym. Surowce są następnie wstępnie mielone i kolejno wytlączane. Podczas wytlączania składniki kompozycji ulegają stopieniu i homogenizacji. Temperaturę wytlączania dobiera się tak, aby była wyższa od temperatury zeszklenia i topnienia składników, ale niższa niż temperatura, w której zachodzi reakcja sieciowania. Następnie wytłoczyny są chłodzone, kruszone na „chipsy” i mielone. Drobnio zmielony proszek jest następnie klasyfikowany przez sito o odpowiedniej średnicy oczek (najczęściej poniżej 150 μm), aby uzyskać proszek odpowiedni do aplikacji natryskowej. Do najważniejszych metod natrysku proszku na podłoże należą: metoda fluidyzacyjna, elektrostatyczna (Corona), elektrokinetyczna (Tribo), technika EMB oraz kompstat. Najpopularniejszą metodą aplikacji jest technika elektrostatyczna Corona, w której cząstki proszku są ładowane za pomocą elektrody umieszczonej w pistolecie i osadzane na uziemionym podłożu przewodzącym [14,15]. Ostatnim etapem jest sieciowanie powłoki, które w produktach termoutwardzalnych

zachodzi pod wpływem podwyższonej temperatury. W przypadku utwardzania za pomocą promieniowania UV, powłoka najpierw ulega stopieniu pod wpływem promieniowania podczerwonego lub temperatury, a następnie zostaje usieciowana w obecności promieniowania ultrafioletowego [16,17].



Rysunek 2. Proces wytwarzania i aplikacji wyrobu lakierowego proszkowego.

Farby i lakiery proszkowe nie zawierają w recepturze lotnych rozpuszczalników organicznych, dzięki czemu nie emitują lotnych związków organicznych (LZO) i zaliczają się do wyrobów przyjaznych dla środowiska. Dużą zaletą technologii proszkowych jest ponowne wykorzystanie nieosadzonego na malowanym elemencie proszku (do 98%), co zmniejsza ilość odpadów generowanych w tym procesie. Ponadto proces malowania proszkowego umożliwia projektowanie ciągłych i zautomatyzowanych linii technologicznych. W trakcie malowania proszkowego uzyskuje się powłokę o bardzo dobrych parametrach fizyko-mechanicznych powstałą w wyniku nałożenia tylko jednej warstwy. Proces ten umożliwia również otrzymanie grubych powłok bez wad. Utwardzone powłoki mogą mieć gładką powierzchnię lub charakteryzować się odpowiednią teksturą [18]. W porównaniu z klasycznymi powłokami z wyrobów ciekłych, farby proszkowe oferują szereg korzyści. Powłoki utworzone z farb proszkowych wykazują dłuższą trwałość oraz większą odporność na ścieranie, zarysowanie, korozję i chemikalia. Dodatkowo proces malowania proszkowego nie wymaga suszenia powłoki i nakładania wielu warstw, dlatego jest znacznie szybszy i bardziej ekonomiczny.

Technologie proszkowe również posiadają pewne wady, które ograniczają ich stosowanie w niektórych przypadkach. Mogą wystąpić trudności pokrywaniu ostrych krawędzi

i wewnętrznych części przedmiotów o skomplikowanych kształtach, co spowodowane jest charakterystycznym dla malowania elektrostatycznego efektem klatki Faradaya. W takim przypadku korzysta się z aplikacji elektrokinetycznej TRIBO, która umożliwia malowanie skomplikowanych kształtów. Źle oczyszczona powierzchnia powlekanego materiału lub zanieczyszczona farba mogą być przyczyną słabej adhezji do podłoża oraz wad na powierzchni powłoki. Przechowywanie i aplikacja proszku wymagają specjalnej kontroli temperatury i wilgotności w pomieszczeniu, szczególnie w przypadku wyrobów niskotemperaturowych. Największym ograniczeniem jest wysoka temperatura utwardzania niektórych wyrobów proszkowych, w której może nastąpić uszkodzenie malowanego podłoża w przypadku dla materiałów o słabszej odporności termicznej (np. tworzywa sztuczne, drewno, płyty MDF). Pod wpływem wysokiej temperatury tworzywa sztuczne mogą ulegać deformacji a płyty MDF rozwarstwieniu. W przeciwieństwie do metali, tworzywa sztuczne oraz drewno nie przewodzą prądu, więc napyłany proszek trudno osadza się na tych materiałach, dlatego też ważne jest odpowiednie przygotowanie przed malowaniem tych powierzchni. W przypadku drewna i materiałów drewnopochodnych istotna jest odpowiednia zawartość wilgoci w zakresie 4-8%, która pozwala na osiągnięcie odpowiedniego przewodnictwa, co gwarantuje przyleganie proszku podczas procesu napyłania. Do tworzyw sztucznych natomiast dodaje się dodatki zwiększające przewodnictwo elektryczne (np. nanorurki, grafen, Zn) lub pokrywa się cienką warstwą podkładu przewodzącego [18]. Ze względu na te ograniczenia konieczne jest zaprojektowanie odpowiedniej niskotemperaturowej formułacji farby proszkowej i odpowiednie przygotowanie malowanego podłoża. Rozwój proszkowych wyrobów lakierowych niskotemperaturowych pozwala na rozszerzenie stosowania ich w kolejnych sektorach przemysłu tam, gdzie wcześniej to było niemożliwe.

2.2. Poliuretanowe wyroby lakierowe proszkowe

Dekadę po rozpoczęciu ery malowania proszkowego, w latach 70-tych, dużym zainteresowaniem zaczęły cieszyć się także poliuretanowe wyroby lakierowe proszkowe. Wysokiej jakości powłoki poliuretanowe utworzone z farb i lakierów proszkowych charakteryzują się znakomitymi właściwościami użytkowymi takimi jak: wysoka odporność na czynniki atmosferyczne (w szczególności na wodę i promieniowanie UV), doskonała rozlewność, wysoka twardość powłoki w połączeniu z dobrą elastycznością, dobra odporność na rozpuszczalniki i substancje chemiczne, wysoka temperatura zeszklenia, a także możliwość uzyskiwania wielu efektów dekoracyjnych w tym także skóry węża, co nie jest możliwe w przypadku innych rodzajów farb proszkowych [19–23]. Poliuretanowe wyroby lakierowe

proszkowe mają również swoje ograniczenia. Jednym z nich jest stosunkowo wysoka temperatura utwardzania ($\sim 180^{\circ}\text{C}$), która jest konieczna, aby podczas tego procesu nastąpiło całkowite usieciowanie powłoki, zapewniające uzyskanie dobrych właściwości mechanicznych [24,25].

Do podstawowych składników poliuretanowych farb i lakierów proszkowych zalicza się żywicę poliestrową lub poliakrylową zawierającą grupy hydroksylowe oraz blokowany PIC pełniący rolę środka sieciującego [26]. Komercyjne poliuretanowe farby i lakiery proszkowe zawierają jako środki sieciujące zewnętrznie lub wewnętrznie blokowane poliizocyjaniany. W ramach pracy doktorskiej szczególną uwagę zwrócono na zewnętrznie blokowane poliizocyjaniany, ponieważ mają one większy potencjał modyfikacji w kierunku uzyskania tzw. wyrobów niskotemperaturowych.

Na właściwości poliuretanowych farb i lakierów proszkowych duży wpływ ma struktura chemiczna użytych surowców. Powłoki usieciowane poliizocyjanianami na bazie diizocyjanianów alifatycznych charakteryzują się większą odpornością na warunki atmosferyczne niż ich aromatyczne odpowiedniki. Z tego powodu diizocyjanian heksametylenu (HDI) i diizocyjanian izoforonu (IPDI) są najczęściej wykorzystywane do produkcji wyrobów lakierowych. Produkowane są także lakiery z wykorzystaniem diizocyjanianów aromatycznych, głównie diizocyjanianu toluilenu (TDI) lub jego pochodnych, ze względu na niższą cenę tego surowca oraz jego większą reaktywność, co przekłada się na większą szybkość reakcji sieciowania i otrzymanie powłok przy niższych kosztach. Jednak zastosowanie diizocyjanianów aromatycznych do otrzymywania powłok mimo niższej ceny, jest ograniczone ze względu na mniejszą odporność na czynniki atmosferyczne. Podczas ekspozycji na światło powłoki otrzymane z aromatycznych diizocyjanianów wykazują tendencję do żółknięcia, dlatego nadają się tylko do zastosowań wewnętrznych [27].

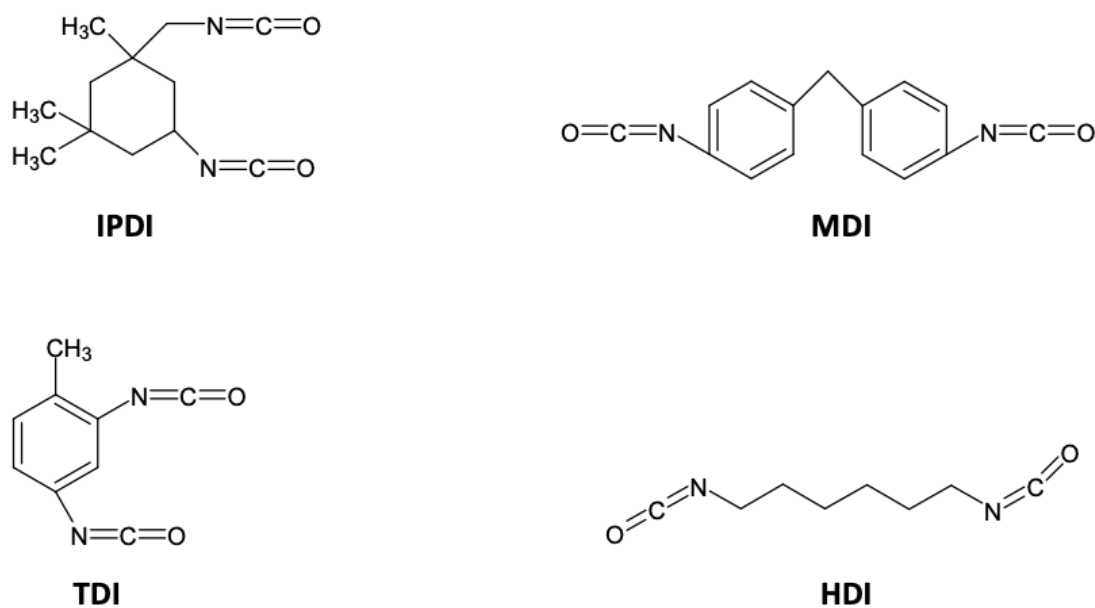
Poliuretanowe farby i lakiery proszkowe znalazły szereg zastosowań zarówno zewnętrznych jak i wewnętrznych. Przykładem może być zabezpieczanie części pojazdów mechanicznych, okuć metalowych, ram rowerowych, metalowych mebli ogrodowych, maszyn rolniczych czy też budek telefonicznych, które z powodzeniem wykorzystuje się przez wiele lat [28–30].

2.2.1. Blokowane poliizocyjaniany

Jedną z metod obniżenia temperatury utwardzania powłok proszkowych jest zastosowanie blokowanych poliizocyjanianów (bPIC) o niższej temperaturze odblokowania.

Po raz pierwszy blokowany poliizocyjanian do wyrobów proszkowych został zastosowany w 1974 roku [31].

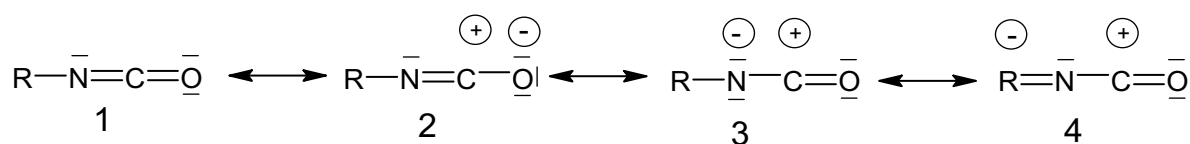
W syntezie blokowanych poliizocyjanianów dedykowanych jako środki sieciujące do farb i lakierów proszkowych, najczęściej stosowanymi surowcami są diizocyjaniany cykloalifatyczne i alifatyczne tj. diizocyjanian izoforonu (IPDI), diizocyjanian dicykloheksylometanu (H_{12} MDI), diizocyjanian heksametylenu (HDI) oraz aromatyczne tj. diizocyjanian toluilenu (TDI), diizocyjanian difenylometanu (MDI) (Rysunek 3) [32–34]. W celu zwiększenia funkcyjności diizocyjanianu, syntezuje się poliizocyjaniany. Poliizocyjanian najczęściej wytwarza w reakcji diizocyjanianu ze związkami małowcząsteczkowymi zawierającymi dwie, trzy lub cztery grupy hydroksylowe (np. glikolem etylenowym, gliceryną, trimetylolopropanem, pentaerytrytolem lub cukrolami), lub grupy aminowe, a także w wyniku dimeryzacji, trimeryzacji lub biuretyzacji.



Rysunek 3. Wzory strukturalne diizocyjanianów.

Reaktywność diizocyjanianu wpływa na reaktywność całej cząsteczki blokowanego poliizocyjanianu. Wysoka reaktywność grup izocyjanianowych ($-N=C=O$) wynika z obecności cząstkowego ładunku dodatniego na atomie C i skumulowanego układu wiązań nienasyconych. Grupa izocyjanianowa może występować w 4 strukturach rezonansowych, w których zawsze dodatni ładunek znajduje się na atomie węgla (Rysunek 4). Większą reaktywnością charakteryzują się diizocyjaniany aromatyczne w porównaniu z alifatycznymi,

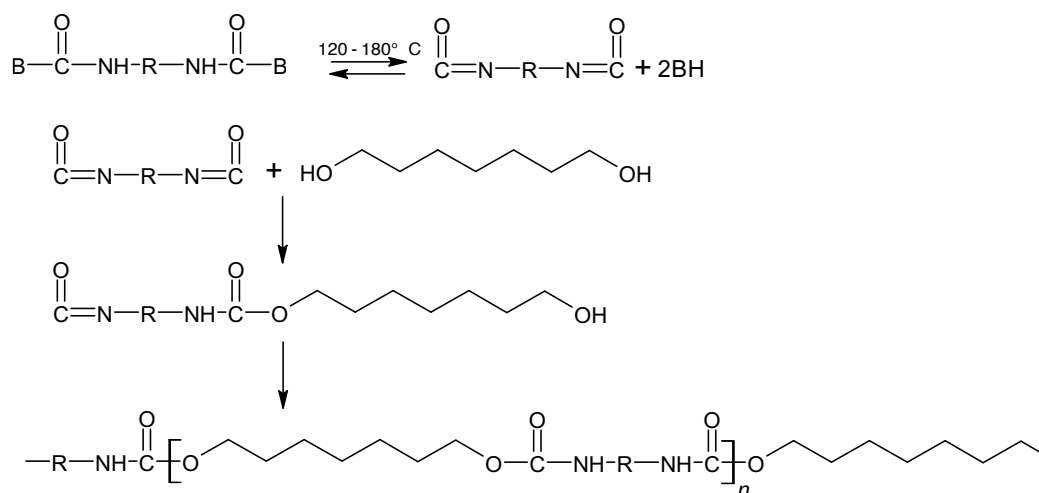
co wynika z możliwości delokalizacji ujemnego ładunku w pierścieniu aromatycznym, gdy do grupy izocyjanianowej zostanie dołączona grupa fenylowa [35–37].



Rysunek 4. Struktury rezonansowe grupy izocyjanianowej.

Poliizocyjaniany ulegają reakcji ze środkiem blokującym w celu utworzenia blokowanego poliizocyjanianu, pełniącego rolę środka sieciującego w proszkowej kompozycji lakierniczej [38,39]. Jako środki blokujące najczęściej stosuje się m.in. alkohole, fenole, oksymy, pochodne pirazolu, imidy oraz malonian dietylu [40]. Aby blokowany poliizocyjanian mógł być z powodzeniem zastosowany jako środek sieciujący w lakierach proszkowych ważne jest, aby jego temperatura zeszklenia i temperatura topnienia mieściły się w zakresie $T_g = 55\text{--}90^\circ\text{C}$ i $T_m = 80\text{--}110^\circ\text{C}$ [41]. Odpowiednio wysoka temperatura zeszklenia pozwala uniknąć niepożądanego zjawiska jakim jest aglomeracja ziaren proszku prowadząca do utraty stabilności podczas przechowywania.

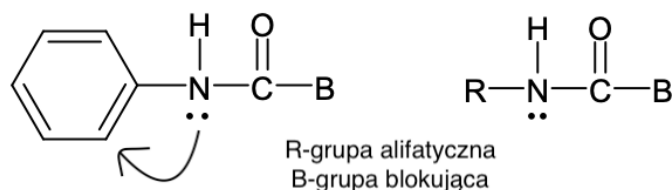
Blokowanie poliizocyjanianów prowadzi się w celu zapobiegnięcia niekontrolowanej reakcji grup $-NCO$ z wilgocią oraz ze znajdującymi się w kompozycji proszkowej związkami, które zawierają reaktywne atomy wodoru na przykład z grupami $-OH$ żywicy, podczas procesu przetwórstwa oraz przechowywania gotowego lakieru proszkowego. W temperaturze utwardzania bPIC ulegają reakcji odblokowania do wolnych grup izocyjanianowych, które następnie reagują z grupami hydroksylowymi żywicy. Przebieg reakcji odblokowania bPIC oraz sieciowania polegającego na reakcji z żywicą zawierającą grupy hydroksylowe przedstawiono na rysunku 5. Temperatura wytłaczania podczas procesu wytwarzania kompozycji proszkowych zawierających jako środki sieciujące bPIC, powinna być niższa niż temperatura odblokowania grup $-NCO$ i wyższa od temperatury topnienia składników lakieru.



Rysunek 5. Schemat reakcji odblokowania bPIC oraz sieciowania powłoki polegającego na reakcji PIC z żywicą zawierającą grupy hydroksylowe.

2.2.2. Wpływ struktury diizocyjanianu i środka blokującego na temperaturę odblokowania bPIC

Jednym z czynników wpływających na temperaturę utwardzania lakieru jest struktura diizocyjanianu. W badaniach potwierdzono, że pierścień aromatyczny, w przeciwieństwie do grupy alkilowej w diizocyjanianach alifatycznych, ma wpływ na obniżenie temperatury odblokowania, co jest skutkiem osłabienia wiązania pomiędzy atomem węgla grupy izocyjanianowej i środkiem blokującym w wyniku sprzężenia elektronów π pierścienia aromatycznego i wiązania $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$. Z grupy testowanych izocyjanianów tj. H₁₂-MDI, TDI i MDI, stwierdzono, że H₁₂-MDI ma najwyższą temperaturę odblokowania ze względu na brak pierścienia aromatycznego, następnie ulega odblokowaniu MDI, a potem TDI. Elektrony π pierścienia aromatycznego przyciągają wolną parę elektronową od atomu azotu, co skutkuje zwiększeniem ładunku dodatniego na atomie azotu i tym samym zwiększenie odpychania pomiędzy azotem, a przyłączonym do niego atomem wodoru (Rysunek 6). W rezultacie atom wodoru staje się bardziej labilny, co przyczynia się do obniżenia temperatury odblokowania [42]. Ponadto na obniżenie temperatury odblokowania blokowanych poliizocyjanianów zawierających TDI wpływają efekty steryczne, które w tym przypadku są słabe ze względu na asymetrię diizocyjanianu.



Rysunek 6. Wpływ struktury izocyjanianu na temperaturę odblokowania.

W literaturze opisano również, że zablokowany przez MEKO diizocyjanian izoformonu ulega odblokowaniu w niższej temperaturze niż diizocyjanian heksametylenu. Niższa temperatura odblokowania tego bPIC wiąże się z silniejszym efektem sterycznym pierścienia cykloheksylowego w cząsteczce IPDI. Stwierdzono także, że blokowany poliizocyjanian na bazie diizocyjanianu tetrametyloksylilenu (TMXDI) ma jeszcze niższą temperaturę odblokowania niż zawierający IPDI ze względu na większą zawadę steryczną [43]. Reakcja blokowania i odblokowania MDI przebiega szybciej niż IPDI. Reaktywność grup $-NCO$ w diizocyjanianach różni się również względem siebie w zależności od rzędowości. Przykładowo większą reaktywność w IPDI wykazuje drugorzędowa grupa izocyjanianowa przyłączona do pierścienia cykloalifatycznego niż pierwszorzędowa sąsiadująca z ugrupowaniem alifatycznym [44,45]. W literaturze opisano również przebieg procesu odblokowania monomerycznych diizocyjanianów, takich jak MDI, TDI, IPDI, HMDI, które zostały zablokowane N-metyloaniliną. Wyniki tych badań wykazały również, że podobnie jak w przypadku związków zawierających grupy hydroksylowe, diizocyjaniany aromatyczne ulegają reakcji blokowania i odblokowania łatwiej niż diizocyjaniany alifatyczne. Ponadto wykazano, że poliizocyjaniany charakteryzują się większą szybkością odblokowania w porównaniu z monomerycznymi diizocyjanianami [46].

Temperatura blokowania i odblokowania nie zależy tylko od struktury diizocyjanianu, ale również od zastosowanego środka blokującego. Środki blokujące w zależności do struktury chemicznej ulegają odblokowaniu w innej temperaturze, w związku z czym możliwe jest, obniżenie temperatury odblokowania bPIC poprzez dobór odpowiedniego blokera. Temperatura odblokowania zależy także od rodzaju grupy funkcyjnej ulegającej reakcji z grupą izocyjanianową. W przypadku pochodnych fenolu zależy także od rodzaju podstawników przy pierścieniu aromatycznym. Wykazano także, że takie same grupy funkcyjne mogą mieć inny wpływ w przypadku różnych podstawników aromatycznych. Podstawniki przyciągające elektrony obecne przy pierścieniu pirazolowym środka blokującego, wpływają na zmniejszenie

szybkości odblokowania, natomiast w przypadku grup oddających elektrony szybkość odblokowania zwiększa się. Sytuacja jest odwrotna w przypadku takich samych grup funkcyjnych przyłączonych do pierścienia fenolowego obecnego w strukturze środków blokujących [47–49]. Istnieje również związek pomiędzy temperaturą topnienia blokowanych poliizocyanianów a temperaturą ich odblokowania. Temperatura odblokowania maleje wraz ze wzrostem temperatury topnienia bPIC [50].

Określenie temperatury odblokowania bPIC zależy także od obecności innych reaktywnych związków w układzie np. żywicy, dlatego ważne jest, aby badania były prowadzone w takich samych warunkach. Do wyznaczenia temperatury odblokowania bPIC najczęściej stosuje się analizę termogravimetryczną (TG), różnicową kalorymetrię skaningową (DSC) oraz FT-IR z możliwością ogrzewania próbki [51,52].

2.3. Wyroby lakierowe sieciowane za pomocą promieniowania UV

Obniżenie temperatury utwardzania powłoki można również osiągnąć poprzez zastosowanie technologii UV do sieciowania powłok proszkowych. Wyroby lakierowe proszkowe sieciowane za pomocą promieniowania ultrafioletowego zostały opracowane w latach 70-tych i 80-tych XX wieku, a skomercjalizowane na skalę międzynarodową pod koniec lat 90-tych [53,54]. Sieciowanie wyrobów lakierowych pod wpływem promieniowania ultrafioletowego jest szybką i przyjazną dla środowiska techniką o wielu zaletach, takich jak duża szybkość procesu oraz dobre właściwości mechaniczne utworzonych powłok [55–58]. Proces polimeryzacji inicjowany za pomocą promieniowania UV jest najczęściej wykorzystywany w sektorze farb i lakierów do ochrony wielu rodzajów materiałów np. drewna, tworzyw sztucznych, metali, szkła, włókien czy skóry [59–61].

Pierwsze lakiery proszkowe sieciowane za pomocą promieniowania UV wprowadzone na rynek przez SMC Corporation zawierały żywice epoksydowe i poliestrowe z grupami akrylowymi. Usieciowane powłoki charakteryzowały się stosunkowo dobrymi właściwościami mechanicznymi jak na ówczesny stan techniki i nie wykazywały efektu skórki pomarańczowej [62]. W miarę rozwoju badań opracowano i wprowadzono na rynek różne rodzaje żywic, w tym uretano-akrylany [63,64], nienasycone poliestry [65,66], żywice (met)akrylowe [67,68], żywice epoksydowe [69] a także polimery hiperrozgałęzione [70–72] ulegające polimeryzacji pod wpływem promieniowania ultrafioletowego.

Podczas tworzenia formułacji proszkowej sieciowanej pod wpływem promieniowania UV istotny jest odpowiedni dobór substancji powłokotwórczych, rodzaju fotoinicjatora oraz dodatków w szczególności pigmentów. Proces utwardzania farb proszkowych pod wpływem promieniowania ultrafioletowego składa się z dwóch etapów. Najpierw napylony proszek musi zostać stopiony za pomocą promieniowania IR lub w piecu konwekcyjnym nagrzanym do temperatury topnienia substancji powłokotwórczych wchodzących w jego skład. W kolejnym etapie stopioną powłokę umieszcza się pod odpowiednią lampą UV [11]. Najczęściej stosowane rodzaje lamp UV to:

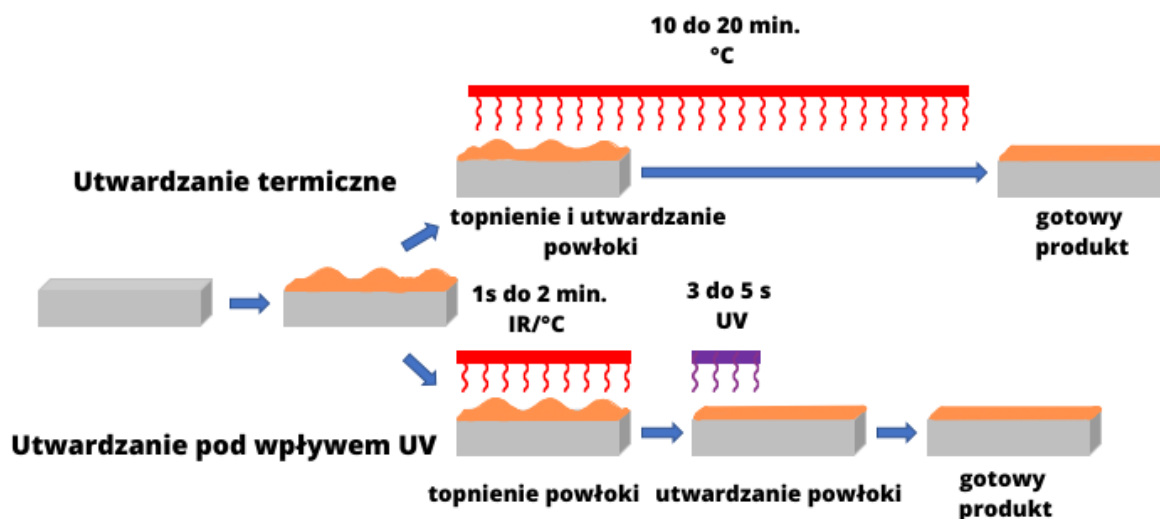
- H – rtęciowa emitująca promieniowanie o zakresie długości fali 300-365 nm,
- D – rtęciowa z dodatkiem żelaza emitująca promieniowanie o zakresie długości fali 350-400 nm,
- V – rtęciowa z dodatkiem galu emitująca promieniowanie o zakresie długości fali 400-450 nm [73].

W zależności od składu farby lub lakieru proszkowego dobiera się odpowiednią lampę. Lampę typu H stosuje się w przypadku lakierów proszkowych niepigmentowanych tzw. clear coat, natomiast do utwardzania farb proszkowych zawierających pigmenty stosuje się najczęściej lampę typu V, rzadziej typu D.

Podczas utwardzania farb i lakierów proszkowych za pomocą promieniowania UV zachodzi reakcja fotopolimeryzacji. Najczęściej reakcja fotopolimeryzacji przebiega wg mechanizmu kationowego np. w przypadku polimeryzacji żywic epoksydowych lub eterów winylowych [74,75] lub wolnorodnikowego np. podczas sieciowania poliestrów zawierających grupy metakrylowe lub uretano-akrylanów [76]. Proces fotopolimeryzacji wolnorodnikowej dominuje ze względu na niski koszt monomerów i ich dużą dostępność na rynku.

Wyroby proszkowe sieciowane pod wpływem promieniowania UV z powodzeniem są stosowane w obszarach, gdzie produkty utwardzane termicznie nie mogą być aplikowane. Najważniejszą ich zaletą jest niższa temperatura procesu sieciowania powłoki. Z tego powodu powłoki proszkowe sieciowane za pomocą promieniowania UV mogą być stosowane do powlekania podłoży wrażliwych na wysoką temperaturę, których nie można malować wyrobami termoutwardzalnymi np. do malowania drewna, płyt MDF i tworzyw sztucznych. Istotny z punktu aplikacyjnego jest również czas utwardzania, który jest znacznie krótszy w przypadku inicjowania procesu sieciowania za pomocą promieniowania UV. Wadą produktów utwardzanych pod wpływem promieniowania UV jest możliwość wystąpienia inhibicji tlenowej podczas procesu sieciowania, obserwowanej głównie na powierzchni

powłoki. Inhibicja tlenowa w przypadku sieciowania za pomocą promieniowania UV powłok proszkowych jest nieznaczna. Problem ten nie występuje podczas sieciowania termoutwardzalnych powłok proszkowych ze względu na inny mechanizm reakcji (najczęściej poliaddycji lub polikondensacji). W przypadku produktów termoutwardzalnych odpowiednio dobrana temperatura pozwala na utwardzenie powłoki równomiernie na całym obszarze pomalowanego elementu, natomiast w procesie inicjowanym za pomocą UV obszary, do których nie dociera promieniowanie, mogą nie zostać utwardzone (tzw. obszary zacienione), zwłaszcza gdy proces sieciowania przebiega wg mechanizmu polimeryzacji wolnorodnikowej. Porównanie procesu utwardzania pod wpływem temperatury oraz pod wpływem promieniowania UV przedstawiono na Rysunek 7.



Rysunek 7. Schemat przedstawiający proces utwardzania pod wpływem temperatury oraz pod wpływem promieniowania UV.

Podczas utwardzania termicznego, próbkę umieszcza się w piecu ogrzanym do temperatury zapewniającej stopienie a następnie utwardzenie powłoki. Podczas tego procesu proszek najpierw ulega stopieniu i bezpośrednio po stopieniu rozpoczyna się sieciowanie powłoki. W przypadku utwardzania powłoki za pomocą promieniowania UV, etap topnienia proszku jest etapem niezależnym od procesu sieciowania, dlatego próbkę ogrzewa się tylko do temperatury zapewniającej jej stopienie (najczęściej 110-120°C). Proces ten może odbywać się w piecu, gdzie ogrzewany jest cały pomalowany element lub w wyniku oddziaływania promieniowania IR tylko powierzchniowo. Po stopieniu proszku inicjowany jest proces sieciowania za pomocą lampy UV. Proces utwardzania powłoki pod wpływem promieniowania UV jest szybszy oraz wymaga niższej temperatury.

3. CELE NAUKOWE PRACY

W ramach prezentowanej pracy postawiono następujące cele naukowe:

1. Opracowanie metodyki i optymalizacja warunków syntezy nowych środków sieciujących o strukturze blokowanych poliizocyjanianów oraz uretano-akrylanów do niskotemperaturowych lakierów proszkowych.
2. Opracowanie metodyki modyfikacji struktury środków sieciujących w kierunku zwiększenia funkcyjności z wykorzystaniem surowców pochodzących ze źródeł odnawialnych oraz nadania powłokom nowych lub lepszych właściwości np. hydrofobowych.
3. Zbadanie możliwości zastosowania otrzymanych środków sieciujących w niskotemperaturowych lakierach proszkowych, obejmujące opracowanie receptur oraz optymalizację parametrów procesu ich wytwarzania.
4. Zbadanie wpływu zależności warunków procesu utwardzania lakierów metodą termiczną oraz za pomocą promieniowania UV na właściwości powłok. Opracowanie warunków procesu utwardzania powłok na podłożach wrażliwych na wysoką temperaturę tj. płyty MDF oraz drewno.
5. Zbadanie zależności wpływu struktury chemicznej środków sieciujących na właściwości wytworzonych lakierów i powłok oraz ich analiza pod kątem spełniania wymagań technicznych.

4. CZĘŚĆ BADAWCZA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Prace naukowe składające się na monotematyczny cykl, będący przedmiotem tej rozprawy doktorskiej, obejmują opracowanie nowych środków sieciujących do niskotemperaturowych lakierów proszkowych i ich charakterystykę, a także dobór składu formułacji lakierów i warunków ich aplikacji oraz utwardzania na podłożach o niskiej odporności termicznej. W celu wytworzenia wyrobów lakierowych proszkowych utwardzanych w temperaturze niższej niż 160°C, wybrano dwie ścieżki badawcze, które zostały opisane w prezentowanym cyklu prac. Pierwsza z nich polegała na zastosowaniu nowych blokowanych poliizocyjanianów o niższej temperaturze odblokowania [P1, P2, P3, P4], druga dotyczyła opracowania nowych uretano-akrylanów do lakierów proszkowych utwardzanych za pomocą promieniowania UV [P5, P6]. W celu zwiększenia funkcyjności środków sieciujących wykorzystano m. in. surowce pochodzenia naturalnego zgodnie z obecnym trendem ekologicznym dążącym do zastępowania surowców petrochemicznych. Możliwości wykorzystania surowców naturalnych w wyrobach lakierowych proszkowych opisano w artykule przeglądowym [P7], który w trakcie pisania tej pracy pozytywnie przeszedł pierwszy etap recenzji z sugestią wprowadzenia niewielkich zmian. Artykuł opisuje badania prowadzone zarówno w środowisku akademickim jak i przez firmy z branży farb i lakierów proszkowych. Obszar ten szybko się rozwija ze względu na coraz większą świadomość konsumentów i producentów dotyczącą oddziaływania surowców pochodzenia petrochemicznego na środowisko. Zrównoważony rozwój technologii farb proszkowych staje się coraz bardziej istotny. Żywice lub środki sieciujące oparte na naturalnych surowcach muszą spełniać takie same wymagania jak produkty na bazie ropy naftowej, tworząc powłoki o odpowiedniej twardości, trwałości, odporności chemicznej, elastyczności. Surowce naturalne, oprócz zastosowania jako monomery do syntezy żywic lub środków sieciujących, mogą być również wykorzystywane jako dodatki funkcyjne, aby nadać powłoce nowe właściwości np. antybakteryjne lub odporność na płomień. Trend ten jest priorytetowym wyzwaniem dla wielu bardzo dużych firm takich jak AkzoNobel, PPG, Allnex czy Sherwin-Williams.

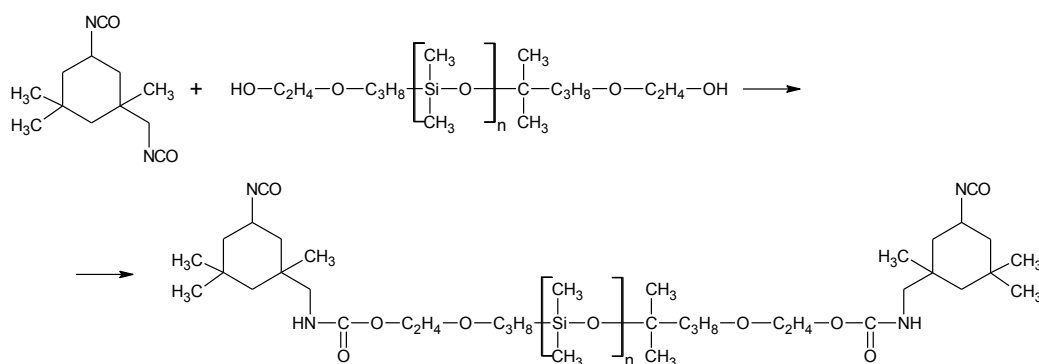
W celu scharakteryzowania otrzymanych środków sieciujących, farb i lakierów proszkowych oraz powłok, podczas prowadzenia badań w ramach rozprawy doktorskiej wykorzystano szereg technik badawczych. Do scharakteryzowania struktury środków sieciujących wykorzystano spektroskopię w podczerwieni z transformatą Fouriera,

spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego oraz chromatografię żelową. Właściwości termiczne farb i lakierów proszkowych oraz charakterystyka procesu sieciowania zostały scharakteryzowane za pomocą techniki DSC, TGA oraz DMA. Usieciowane powłoki na blaszkach testowych (Q-panele) były oceniane według obowiązujących norm oraz wymagań technicznych znaku jakości QUALICOAT dla farb, lakierów i powłok proszkowych. Charakterystyki właściwości powłok dokonano m. in. poprzez pomiar chropowatości wg PN-EN ISO 12085, połysku wg PN-EN ISO 2813, przyczepności do podłoża wg PN-EN ISO 2409, twardości metodą wahadła Königa wg PN - EN ISO 1522:2008, odporności na zarysowanie wg PN-EN ISO 1518, kąta zwilżania wg EN 828:2000, odporności na starzenie (przyspieszony test klimatyczny) wg PN-EN ISO 16474-2 Metoda A, barwy wg PN-ISO 7724-1, PN-ISO-7724-2 oraz odporności na MEK (test polimeryzacji). Wykorzystane metody badawcze oraz uzyskane wyniki badań szczegółowo zostały opisane w artykułach naukowych składających się na rozprawę doktorską.

4.1. Badania nad syntezą środków sieciujących dedykowanych do niskotemperaturowych lakierów poliuretanowych

Pierwsze dwie publikacje [P1], [P2] wchodzące w skład monotematycznego cyklu rozprawy doktorskiej, dotyczą syntezy blokowanych poliizocyjanianów dedykowanych jako środki sieciujące do poliuretanowych lakierów proszkowych. Synteza poliizocyjanianów przebiegała w dwóch etapach. Pierwszy etap obejmował syntezę rozgałęzionego poliizocyjanianu, drugi jego zablokowanie za pomocą środka blokującego. W pierwszej serii syntez [P1] zastosowano diizocyjanian izoforonu oraz wielofunkcyjne związki zawierające grupy hydroksylowe (gliceryna, ksylitol) w celu wytworzenia rozgałęzionego PIC. Poliizocyjaniany wytworzone z udziałem IPDI oraz gliceryny i ksylitolu, miały zbyt dużą lepkość w stanie stopionym, a wytworzone z nich powłoki były zbyt kruche. Problem ten rozwiązano poprzez dodatek glikolu polietylenowego o średniej masie cząsteczkowej 300 g/mol o giętym łańcuchu alifatycznym. Jeszcze lepszym modyfikatorem okazał się polisiloksan KF-6000 o masie 1000 g/mol zawierający reaktywne grupy hydroksyalkoksyłowe, który oprócz nadania elastyczności, korzystnie wpłynął na zwiększenie hydrofobowości powłok. Zastosowanie tańszego, łatwiej dostępnego polisiloksanu MV-0 zawierającego grupy silanolowe, nie prowadziło do uzyskania powłok o dobrych właściwościach, ze względu na

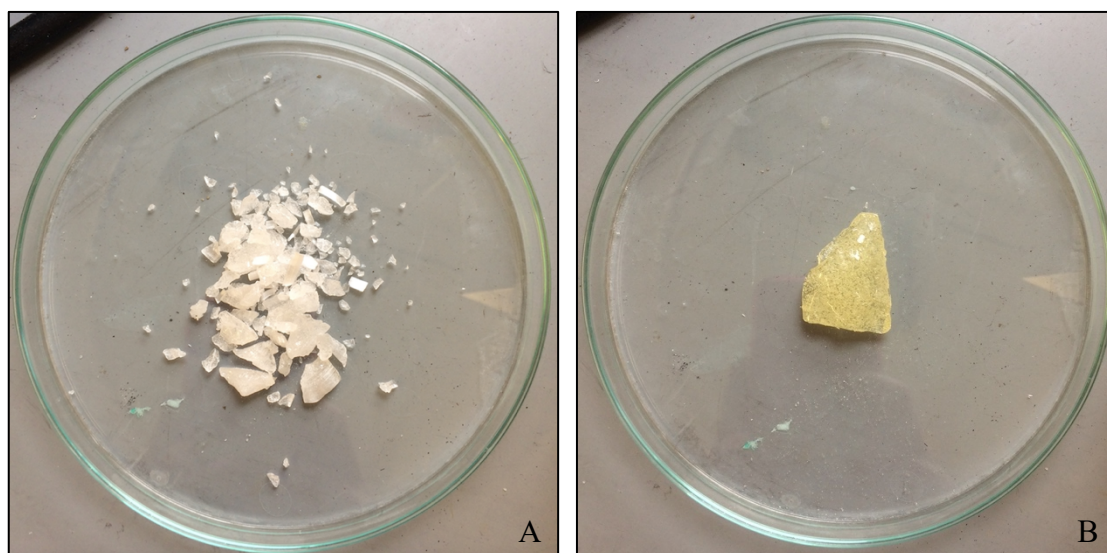
zbyt słabą reaktywność tych grup z diizocyjanianem. Diizocyjanian izoforonu został wytypowany ze względu na jego łatwą dostępność na rynku oraz szerokie zastosowanie w powłokach poliuretanowych, zarówno ciekłych jak i proszkowych z uwagi na wysoką odporność na czynniki atmosferyczne. Bardzo często do syntezy poliizocyjanianów wykorzystuje się wielohydroksylowe alkohole pochodzenia petrochemicznego tj. pentaerytrytol czy trimetyloloopropan. W ramach przeprowadzonych badań udało się je mi zastąpić związkami pochodzenia naturalnego tj. gliceryna i ksylitol. Dzięki temu, że gliceryna pełniła w początkowym etapie rolę rozpuszczalnika ksylitolu i zarazem reaktywnego surowca trójfunkcyjnego, można było uniknąć stosowania w procesie syntezy innego rozpuszczalnika pochodzenia petrochemicznego, takiego jak THF, MEK czy DMF. Ponieważ surowce do wyrobów proszkowych muszą być w postaci stałej, użycie dodatkowego rozpuszczalnika wiązałoby się z koniecznością jego odparowania, co ze względu na dużą lepkość wymaga zastosowania np. specjalnych wyparek cienkowarstwowych. Na rysunku 8 przedstawiono jedną z reakcji zachodzących podczas procesu syntezy bPIC, natomiast pozostałe, przebiegające analogicznie oraz szczegółowa analiza strukturalna została omówiona w artykule.



Rysunek 8. Równanie reakcji zachodzącej pomiędzy IPDI i polisiloksanem KF-6000 podczas syntezy bPIC.

Do drugiego etapu syntezy, zgodnie z doniesieniami literaturowymi wytypowano oksym 2-butanonu (MEKO) oraz oksym acetonu (AO). Podczas prowadzenia syntez kluczowe okazało się kontrolowanie temperatury reakcji oraz jej odpowiedni dobór. Zbyt szybki wzrost temperatury podczas reakcji powodował bardzo duży wzrost lepkości mieszaniny reakcyjnej, co uniemożliwiało proces mieszania. Zbyt długi czas prowadzenia reakcji i zbyt wysoka temperatura skutkowały otrzymaniem produktu o brunatnym zabarwieniu, co w przypadku

zastosowania do otrzymywania lakierów jest niedopuszczalne ze względu na niespełnianie wymagań dotyczących barwy i transparentności. Dobór odpowiednich surowców oraz temperatury prowadzenia reakcji pozwolił na otrzymanie blokowanych poliizocyjanianów w odpowiednio krótkim czasie, przezroczystych i o jasnym zabarwieniu (Rysunek 9).



Rysunek 9. Wygląd produktów syntez: A- blokowany poliizocyjanian otrzymany z udziałem IPDI, gliceryny, polisiloksanu KF-6000, ksylitolu i MEKO (IGKFX/MEKO) oraz B- blokowany poliizocyjanian TDI, gliceryny, polisiloksanu KF-6000 i MEKO (TGKF/MEKO).

Otrzymane poliizocyjaniany w kolejnym etapie badań, posłużyły jako środki sieciujące do wytworzenia poliuretanowych farb i lakierów proszkowych. Na podstawie analiz DSC, TG i DTG określono temperaturę odblokowania, warunki wytłaczania i utwardzania powłok. Proces otrzymywania farb i lakierów proszkowych szczegółowo został opisany w załączonych artykułach. Tworzenie się wysoko usieciowanej struktury powłok podczas utwardzania potwierdzono metodą DMA. W celu wykonania analiz metodą DMA opracowano specjalną metodę przygotowania próbki, polegającą na napyłaniu proszku na folię teflonową i utwardzaniu. Usieciowane powłoki można było z łatwością oddzielić od folii i nadać jej odpowiedni kształt, aby umieścić w uchwycie do rozciągania do analizy DMA (Rysunek 10).



Rysunek 10. Powłoka proszkowa przygotowana do analizy DMA.

Lakiery proszkowe zawierające poliizocyjaniany otrzymane z udziałem IPDI utwardzały się w temperaturze 150°C, w przypadku, gdy PIC został zablokowany oksymem acetonu, natomiast w przypadku wytworzonych z PIC zablokowanych za pomocą MEKO konieczne było podwyższenie temperatury do 160°C. W obu przypadkach temperatura sieciowania powłok jest odpowiednia do zastosowania ich na materiały o niskiej odporności termicznej, takich jak MDF czy drewno, ponieważ nie następuje uszkodzenie ich struktury podczas procesu utwardzania. Ponadto otrzymane powłoki charakteryzowały się dobrymi właściwościami użytkowymi: wysoką hydrofobowością, połyskiem i odpornością na zarysowanie.

Po otrzymaniu lakierów o niskiej temp. utwardzania z udziałem blokowanych poliizocyjaniarów opartych na IPDI w kolejnych badaniach [P2] zastosowano diizocyjaniary toluilenu ze względu na jego większą reaktywność. TDI wykorzystywany jest częściej w syntezie poliuretanów ze względu na jego niższą cenę oraz większą reaktywność, jednak zastosowanie go do celów lakierniczych jest ograniczone, ponieważ powoduje on żółknięcie powłok. Syntezy blokowanych poliizocyjaniarów z udziałem TDI prowadzono w analogiczny sposób jak w przypadku IPDI z tą różnicą, że nie dodawano katalizatora DBTL. Dodatek katalizatora powodował bardzo gwałtowny wzrost temperatury reakcji, wzrost lepkości oraz zmiany koloru mieszaniny na żółto-brązową. Syntezy PIC ze względu na większą reaktywność TDI trwały krócej niż z IPDI, co pozwalało na skrócenie procesu i związaną z tym oszczędność

energii. Ponieważ lepkość mieszanin reakcyjnych była większa, z tego względu blokowanie w masie poliizocyanianów opartych na TDI możliwe było tylko za pomocą MEKO. Próba dodawania acetonu oksymu, który jest ciałem stałym do bardzo lepkiej mieszaniny PIC skutkowało dalszym wzrostem lepkości i problemami z mieszaniem. Proces wytłaczania lakierów zawierających środki sieciujące oparte na TDI ze względu na niższą temperaturę odblokowania, którą wyznaczono za pomocą analiz TGA, prowadzono w niższej temperaturze niż w przypadku lakierów wytworzonych z udziałem bPIC na bazie IPDI. W ramach tych badań udowodniono, że bPIC na bazie TDI odblokowują w niższej temperaturze, do zapewnienia całkowitego usieciowania powłoki wystarczająca jest temp. 140°C. Niższa o 20°C temperatura utwardzania lakierów w porównaniu do próbek o analogicznym składzie zawierających IPDI, pozwala na zastosowanie tych powłok do podłoży o słabej odporności termicznej. Wprowadzenie sztywnej struktury TDI do szkieletu poliuretanu spowodowało wzrost modułu Tg powłok, połysku, twardości i kąta zwilżania wodą. Oprócz przezroczystych lakierów, wytworzono i przebadano również farby proszkowe w kolorze białym, które wykorzystano do przeprowadzenia przyspieszonego testu klimatycznego [P2]. Obecność pierścieni aromatycznych w powłokach na bazie TDI wpływa na zmniejszenie ich odporności na warunki atmosferyczne w porównaniu do wytworzonych na bazie IPDI, co dyskwalifikuje je do zastosowań zewnętrznych, np. architektonicznych. W ramach pracy [P2] potwierdzono również obecność struktur chinonoimidowych, które są przyczyną żółknięcia powłok oraz zaproponowano mechanizm ich tworzenia. Powłoki na bazie TDI oferują jednak dobre właściwości mechaniczne przy stosunkowo niższych kosztach. Pomimo gorszej odporności na warunki atmosferyczne, dobre właściwości mechaniczne sprawiają, że są one dobrym kandydatem do stosowania wewnątrz pomieszczeń, gdzie natężenie promieniowania UV jest znacznie słabsze. Wykazano również, że obecność polisiloksanu KF-6000 wbudowanego w strukturę poliizocyanianu zawierającego TDI, korzystnie wpływa na zachowanie połysku powłok po przyspieszonym teście klimatycznym, jednak jego obecność w powłoce nie przyczynia się do zwiększenia odporności powłoki na żółknięcie.

W toku dalszych badań przeprowadzono testy mające na celu ocenę właściwości antykorozyjnych powłok, pod kątem możliwości zastosowania ich do ochrony metali jako energooszczędna alternatywa do klasycznych rozwiązań [P4], [P5]. Dobrą ochronę przed korozją zapewnia powłoka bardzo dobrze przylegająca do podłoża, nieprzepuszczalna i szczelna, co stanowi barierę przed przedostawaniem się czynników wywołujących korozję do powierzchni metalu. Skuteczność ochrony barierowej można również zwiększyć nadając

powłoce właściwości hydrofobowe. Wszystkie uzyskane powłoki poliuretanowe zawierające żywicę poliestrową Sirales PE 6110 i blokowany poliizocyjanian oparty na IPDI charakteryzowały się bardzo dobrą adhezją do podłoża (0 w skali 0-5, gdzie 0 – oznacza najlepszy) oraz zwiększoną hydrofobowością (IGKF oraz IGKFX). Właściwości ochronne powłok zbadano poprzez przeprowadzenie testów zanurzeniowych w medium korozyjnym (NaCl) oraz metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Jako próbkę referencyjną wykonano lakier utwardzany w standardowej temperaturze 180°C zawierający komercyjnie dostępny poliizocyjanian Vestagon B1530 (wytworzony z udziałem IPDI i zablokowany ϵ -kaprolaktamem). Na podstawie uzyskanych wyników można było zauważyć brak skorodowania wokół rysy w przypadku powłok zawierających w swojej strukturze polisiloksan KF-6000. Zwiększenie ochrony antykorozyjnej tych powłok jest skutkiem większej ich hydrofobowości niż usieciowanych za pomocą komercyjnego środka sieciującego (Vestagon B 1530) lub bPIC syntezowanych z udziałem glikolu polietylenowego (IGGX oraz IGG) zamiast polisiloksanu KF-6000. Powłoki zawierające w swojej strukturze ksylitol, także wykazywały mniejsze odwarstwienie wokół rysy co jest konsekwencją jego rozgałęzionej struktury, która przyczyniła się do zwiększenia gęstości usieciowania i adhezji do podłoża skutkujących zwiększeniem zdolności ochrony barierowej. Badania za pomocą EIS potwierdziły zależności uzyskane podczas badań zanurzeniowych, wskazujące na pozytywny wpływ wbudowania ksylitolu i polisiloksanu w strukturę blokowanych poliizocyjanianów na właściwości ochronne powłok. Syntezowane blokowane poliizocyjaniany przebadano również pod kątem możliwości wykorzystania ich jako środki sieciujące w lakierach wytworzonych z udziałem żywicy akrylowej [P4]. Okazało się, że usieciowane powłoki poliuretanowo-akrylowe wykazywały większą twardość i odporność na zarysowanie niż zawierające żywicę poliestrową Sirales PE 6110 ze względu na większą sztywność żywicy akrylowej wynikającą z usztywniającego działania grup metylowych pochodzących od metakrylanu metylu. Obecność żywicy akrylowej korzystnie wpłynęła także na zmniejszenie stopnia skorodowania i odwarstwienia wokół rysy. Podobnie jak w przypadku powłok wytworzonych z udziałem żywicy poliestrowej, potwierdzono również korzystny wpływ polisiloksanu KF-6000 na właściwości ochronne powłok.

4.2. Badania nad synteza środków sieciujących dedykowanych do lakierów niskotemperaturowych sieciowanych za pomocą promieniowania UV

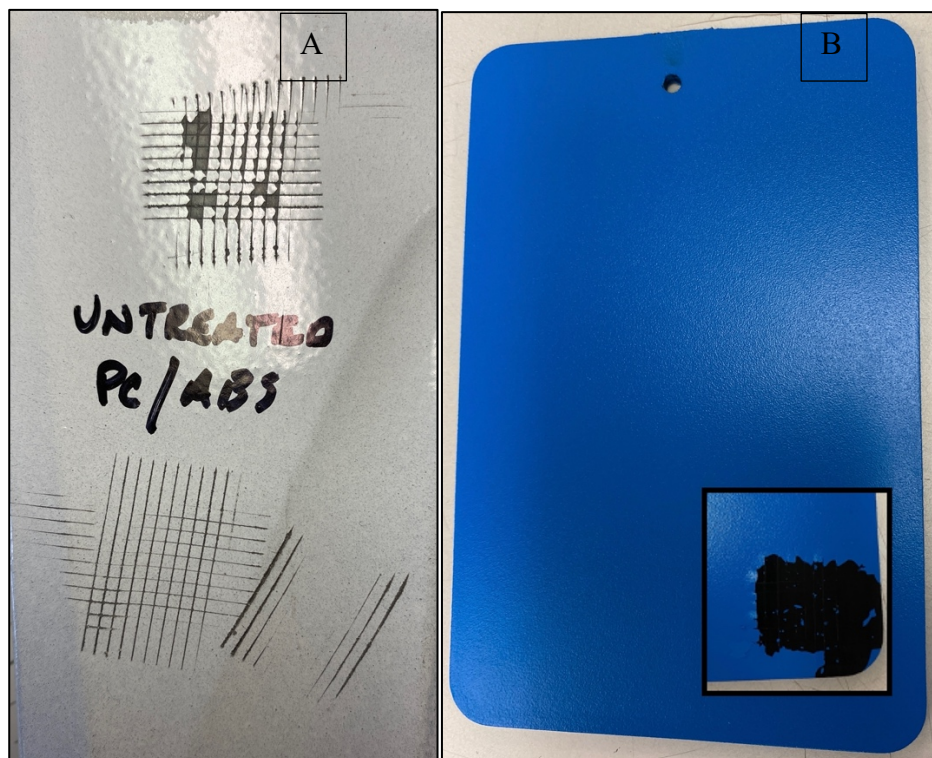
Z wykorzystaniem promieniowania UV, możliwe jest także sieciowanie powłok proszkowych w niższej temperaturze. Na ten temat dokonałam przeglądu literatury i opublikowałam artykuł przeglądowy dotyczący zastosowania tej techniki do utwardzania wyrobów powłokowych proszkowych [P5]. Dzięki powłokom proszkowym utwardzalnych pod wpływem promieniowania UV możliwe jest powlekanie nimi powierzchnio niskiej odporności termicznej tj. tworzywa sztuczne, kompozyty, płyty MDF, HDF czy drewno. W publikacji zostały zawarte podstawy teoretyczne oraz reakcje zachodzące podczas sieciowania powłok pod wpływem promieniowania UV, przebiegające najczęściej według mechanizmu polimeryzacji wolnorodnikowej oraz kationowej. W artykule został opisany również wpływ poszczególnych mechanizmów reakcji, fotoinicjatorów, czasu naświetlania, temperatury procesu oraz innych czynników na proces utwardzania powłoki. Szczegółowo został także scharakteryzowany proces wytwarzania powłok proszkowych, jego wady i zalety, a także porównanie do klasycznych produktów utwardzalnych termicznie.

W tym rozdziale zawarłam również dodatkowe informacje na temat powłok proszkowych utwardzalnych pod wpływem UV, które pozyskałam dzięki przebywaniu na stypendium naukowym NAWA Bekker, które realizowałam na Uniwersytecie w Akron, OH, USA w grupie profesora Marka Soucek'a oraz szkoląc się pod okiem światowej sławy doświadczonego specjalisty i praktyka w dziedzinie farb i lakierów proszkowych Kevina Biller'a z firmy ChemQuest Powder Coating Research. Na podstawie zdobytej podczas stażu wiedzy dokonałam optymalizacji procesu wytwarzania lakierów oraz opracowałam warunki malowania proszkowego materiałów o niskiej odporności termicznej obejmujące: przygotowanie powierzchni, aplikację proszku, topienie oraz sieciowanie za pomocą promieniowania UV.

Proces otrzymywania niskotemperaturowych lakierów proszkowych utwardzanych pod wpływem promieniowania UV wiąże się z odpowiednim dostosowaniem receptury. Już na etapie wyboru surowców istotny jest m.in. dobór odpowiedniego fotoinicjatora, a także jego zawartości w mieszance proszkowej. Kolejny etap obejmuje mielenie wstępne mieszanki, które często wykonywane jest w młynach z chłodzeniem, aby nie dopuścić do ogrzania mieszanki podczas mielenia i do przedwczesnej polimeryzacji wiązań nienasyconych. Również proces

wytłaczania bardzo często prowadzi się w niższej temperaturze niż w przypadku produktów wysokotemperaturowych. Po wyprodukowaniu gotowego wyrobu proszkowego istotne jest również odpowiednie przygotowanie malowanej powierzchni. Jest to jeden z ważnych czynników decydujących o jakości otrzymanej powłoki, w szczególności jej adhezji do podłoża. Odpowiednie przygotowanie nieprzewodzącego podłoża takiego jak tworzywa sztuczne, kompozyty, płyty MDF czy drewno stanowi wyzwanie w procesach natryskiwania elektrostatycznego wykorzystywanego podczas malowania proszkowego. Osadzanie proszku opiera się na przyciąganiu naładowanych cząstek do podłoża. W związku z tym do podłoża nieprzewodzącego należy wprowadzić substancje o właściwościach przewodzących lub pokryć go roztworem przewodzącym. Przykładem może być sadza przewodząca lub inne dodatki takie jak nanorurki węglowe lub grafen, które mogą być wprowadzane do podłoża z tworzyw sztucznych w celu nadania im przewodnictwa elektrycznego. Dodatki te jednak są drogie, co zwiększa znacząco koszty produkcji. Inne rozwiązanie polega na nałożeniu przewodzącego wodnego lub alkoholowego roztworu zawierającego np. czwartorzędowe sole amoniowe na nieprzewodzącą powierzchnię, co także zapewnia odpowiednie przewodnictwo do elektrostatycznego osadzania powłoki proszkowej [77]. Roztwór jest nakładany na powlekany element i po odparowaniu rozpuszczalnika, pozostaje na jego powierzchni przewodząca warstwa soli. Inna metoda malowania proszkowego elementów nieprzewodzących polega na natryskiwaniu płomieniowym. Płomień topi chmurę proszku, który osadza się na podłożu w postaci stopionej masy. Przy napyłaniu za pomocą tej techniki trudna do kontrolowania jest grubość powłoki. Ponadto wyroby niskotemperaturowe, mogą niekontrolowanie sieciować podczas ogrzewania płomieniem przed utworzeniem ciągłej powłoki. Aby odpowiednio przygotować powierzchnie nieprzewodzące do malowania proszkowego wykorzystywana jest również obróbka plazmowa, której celem jest fizyczne oczyszczenie i wytrawienie powierzchni materiału oraz zapewnienie przewodnictwa. Powierzchnie takich materiałów jak płyty MDF, HDF czy drewno po wysuszeniu do zawartości wilgoci na poziomie od 4-8%, poddaje się szlifowaniu oraz wstępnie podgrzewa do 120°C. Na tak przygotowaną powierzchnię napyła się proszek w konwencjonalnym procesie elektrostatycznym. Rysunek 11 przedstawia wyniki testu przyczepności do podłoża z tworzywa sztucznego, które zostało pomalowane farbą proszkową usieciowaną pod wpływem promieniowania UV. Część A przedstawia element z tworzywa ABS, który został pomalowany plazmowo, natomiast w części B umieszczono próbkę pokrytą farbą napyłona elektrostatycznie, której powierzchnia przed malowaniem została pokryta roztworem przewodzącym, jednak nie zapewniło to wystarczającej adhezji do podłoża. Napylenie plazmowe pozwoliło na uzyskanie pokrycia powierzchni o dobrej przyczepności

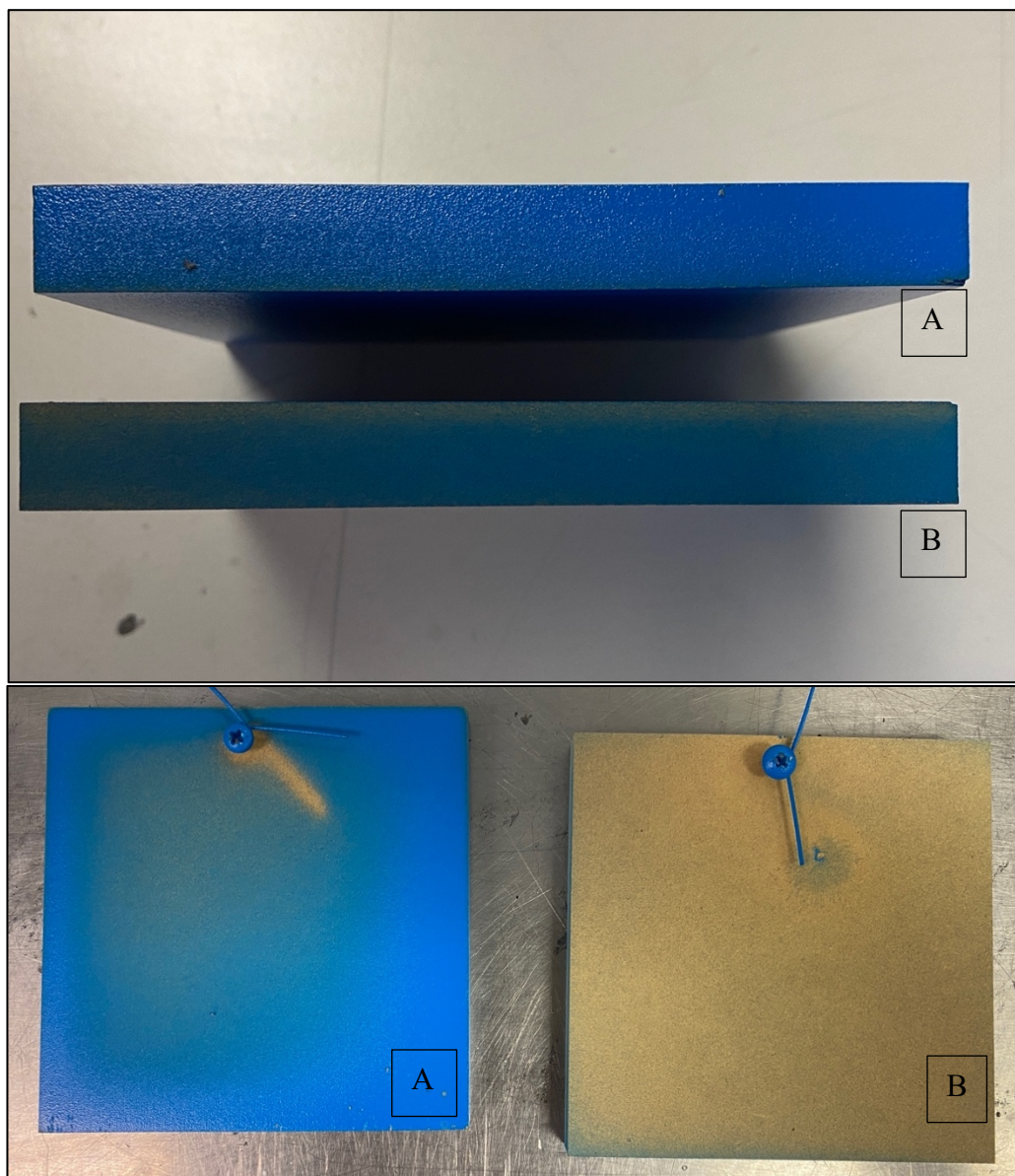
powłoki do podłoża. Proces ten ma jednak swoje wady, oprócz tego, że jest dość kosztowny, to elementy z tworzywa sztucznego mogą ulegać deformacji.



Rysunek 11. Wygląd powłok po badaniu przyczepności do podłoża napyłanych za pomocą A - plazmy, B – standardowej techniki elektrostatycznej

Rysunek 12 przedstawia powłoki nałożone i utwardzone na płycie MDF. Próbka A została odpowiednio wysuszona w piecu do zawartości wilgoci 7%, aby zapewnić odpowiednie przewodnictwo niezbędne do napylenia farby metodą elektrostatyczną, natomiast element B został wyjęty z pieca, gdy zawartość wilgoci była na poziomie 15%. Krawędzie elementu B nie zostały odpowiednio pokryte farbą proszkową. Wynik ten jest widoczny również na tylnej stronie próbki MDF, która podczas malowania proszkowego powinna być pomalowana także z tej strony, ze względu na przyciąganie naładowanych cząsteczek proszku przez malowany element zgodnie z prawidłowym rozkładem linii sił pola elektrycznego. Na podstawie przeprowadzonych badań okazało się, że bardzo ważnym elementem podczas procesu malowania proszkowego podłoża nieprzewodzących i wrażliwych na wysoką temperaturę, w szczególności materiałów drewnopochodnych, jest etap przygotowania powierzchni.

Kolejnym etapem procesu malowania proszkowego w technologii UV jest stopienie powłoki proszkowej na powierzchni, które może odbywać się w piecu nagrzanym do temperatury topnienia farby proszkowej lub za pomocą promieniowania IR. Zastosowanie podczerwieni ma tę zaletę, że promieniowanie IR kierowane jest na powierzchnię powlekanego elementu, koncentrując emitowaną energię tylko na samej powłoce, a nie na całym malowanym przedmiocie. Rozwiązanie to umożliwia stopienie proszku bez ryzyka uszkodzenia podłoża.



Rysunek 12. Pomalowana farbą proszkową A - płytka MDF o 7% zawartości wilgoci, B - płytka MDF o 15% zawartości wilgoci.

Następnie stopiona, ciekła powłoka poddawana jest działaniu promieniowania UV w celu inicjacji procesu sieciowania. Zaletą tej technologii utwardzania jest to, że cały proces można przeprowadzić w ciągu 1-5 minut. Proces ten wymaga podgrzania próbki tylko do zapewnienia stopienia powłoki, a nie do zapoczątkowania przebiegu reakcji sieciowania, co odbywa się zazwyczaj w stosunkowo niskiej temperaturze (105-125°C). Należy jednak pamiętać, aby wszystkie powlekane powierzchnie były wystawione na działanie promieniowania UV. W miejscach, gdzie nie dociera promieniowanie UV powłoka może nie zostać w pełni usieciowana. Wpływ na jakość otrzymanej powłoki ma również odpowiedni dobór lampy do utwardzania w zależności od tego czy proszek zawiera pigmenty czy nie. Rysunek 13 przedstawia różnicę przyczepności powłoki do MDF przy zastosowaniu dwóch typów lamp. Lepszą przyczepność farby do podłoża MDF uzyskuje się, w przypadku usieciowania za pomocą lampy typu V, która dedykowana jest dla powłok pigmentowanych. W przypadku zastosowania lampy typu H, przyczepność powłoki do podłoża jest gorsza, ponieważ lampa ta przeznaczona jest dla lakierów niepigmentowanych. Pigmenty lub dodatki mogą pochłaniać lub odbijać promieniowanie UV, co może skutkować niecałkowitym usieciowaniem powłoki, dlatego istotny jest odpowiedni dobór lampy, aby emitowane przez nią promieniowanie było w jak najmniejszym stopniu pochłaniane przez składniki farby.



Rysunek 13. Próbki farby usieciowane za pomocą lampy typu H i V na MDF po badaniu przyczepności do podłoża

Po zapoznaniu się z wyzwaniami jakie stawiane są obecnie na rynku farb i lakierów proszkowych utwardzanych za pomocą promieniowania UV, w celu rozwiązania problemu ze słabym usieciowaniem tego typu powłok, opracowałam specjalne środki sieciujące, które w połączeniu z nienasyconą żywicą poliestrową ulegają polimeryzacji wolnorodnikowej, zwiększając gęstość usieciowania powłoki [P6]. W badaniach zastosowałam PIC o takiej samej strukturze, jak w przypadku lakierów poliuretanowych utwardzalnych termicznie. Jednak w tym przypadku w drugim etapie syntezy zamiast blokowania PIC został poddany reakcji ze związkami zawierającymi wiązania nienasycone tj. akrylan 2-hydroksyetylu lub metakrylan 2-hydroksyetylu. Podczas drugiego etapu syntezy kluczowa była kontrola temperatury, aby nie przekroczyła wartości powyżej 80°C, co mogłoby spowodować przedwczesną polimeryzację wiązań podwójnych. W celu wytworzenia lakierów proszkowych utwardzanych za pomocą promieniowania UV otrzymane środki sieciujące zmieszano z nienasyconą żywicą poliestrową wytworzoną przez firmę Sarzyna Chemicals, fotoinicjatorem Irgacure 651 oraz dodatkami tzw. koniecznymi. Następnie dobrano odpowiednie parametry wytłaczania: temperaturę w zakresie od 95 do 107°C oraz prędkość wytłaczania na poziomie 125 rpm. Otrzymany lakier proszkowy napyłono na Q-panele testowe, które umieszczono w piecu o temp. 110°C, w celu stopienia powłoki a następnie utwardzono za pomocą urządzenia Dymax UVC-5 Compact Light-Curing Conveyor System wyposażonego w standardową lampę rtęciową o mocy 850 W. Aby otrzymać w pełni usieciowaną powłokę poddano ją działaniu 5 cykli naświetlania. Zadaniem wprowadzonego środka sieciującego było zwiększenie gęstości usieciowania oraz poprawa właściwości mechanicznych powłok proszkowych wytwarzanych z zastosowaniem nienasyconej żywicy poliestrowej. Gęstość usieciowania powłok wyznaczono na podstawie analiz DMA. Otrzymane powłoki zawierające akrylan 2-hydroksyetylu (HEA) lub metakrylan 2-hydroksyetylu (HEMA) porównano z próbką referencyjną wytworzoną bez udziału środka sieciującego. Powłoki utworzone z udziałem środka sieciującego zawierającego HEA charakteryzowały się wyższą gęstością usieciowania niż usieciowane w wyniku reakcji z HEMA. Związane jest to z większą reaktywnością grup akrylowych niż metakrylowych. Powłoki zawierające HEA charakteryzują się również wyższą gęstością usieciowania w porównaniu do próbki referencyjnej. Największe wartości gęstości usieciowania miały próbki IGGX/HEMA i IGGX/HEA, co jest skutkiem obecności w tych próbkach glikolu polietylenowego o niższej masie molowej (300 g/mol) w porównaniu do powłok zawierających polisiloksan KF-6000 o masie molowej 1000 g/mol. Dłuższe łańcuchy polisiloksanu tworzą segmenty liniowe o większej długości niż glikol polietylenowy o krótszych łańcuchach, czego skutkiem jest różnica właściwości. Powłoki zawierające glikol polietylenowy wykazywały

wysoką sztywność i kruchość w porównaniu do powłok zawierających polisiloksan. Dodatek polisiloksanu przyczynił się do zwiększenia elastyczności powłok. Próbkki usieciowane z dodatkiem środka sieciującego charakteryzowały się lepszymi właściwościami mechanicznymi w porównaniu z powłoką referencyjną wytworzoną tylko z udziałem nienasyconej żywicy. Zaobserwowano wzrost twardości, odporności na zarysowanie oraz przyczepności do podłoża próbek zawierających środek sieciujący. Otrzymane lakiery wykorzystano do malowania płyty MDF oraz drewna. Z sukcesem otrzymano powłoki usieciowane za pomocą promieniowania UV na podłożach wrażliwych na wysoką temperaturę.

Oprócz wyników badań przedstawionych w artykule [P6] zbadano także przebieg procesu fotopolimeryzacji UV za pomocą foto-DSC. Badania polegały na wykonaniu pomiarów techniką różnicowej kalorymetrii skaningowej z przystawką UV. Do analizy wybrano lakiery IGKFX/HEA oraz IGKFX/HEMA, które ogrzewano izotermicznie w temperaturze 110°C przez 10 minut po czym włączano źródło światła i naświetlano próbki przez 5 minut w zakresie długości fali promieniowania ultrafioletowego 280-400 nm i natężeniu światła padającego $I_0 = 400 \text{ mW/cm}^2$, zgodnie z charakterystyką lampy UV stosowanej podczas utwardzania powłok.

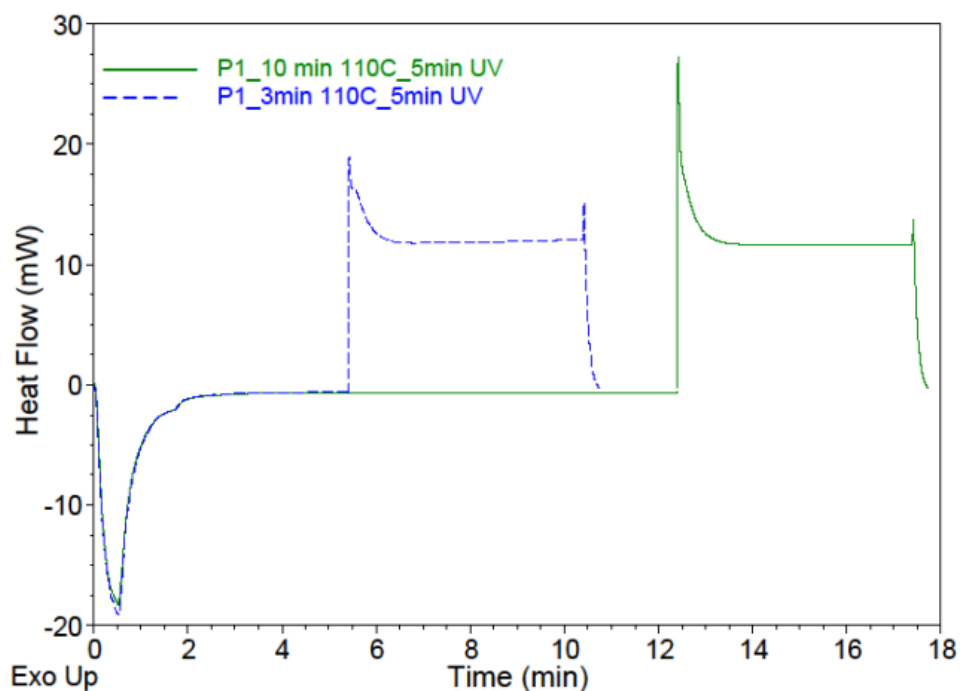
Tabela 1. Charakterystyczne parametry procesu fotopolimeryzacji dla lakierów proszkowych sieciowanych pod wpływem promieniowania UV.

Symbol próbki	ΔH (J/g)	t_{max} (s)	$t_{\text{całk.}}$ (s)
IGKFX/HEA	29,20	0,60	88
IGKFX/HEMA	26,30	0,60 oraz 6	120

ΔH - ciepło wydzielone podczas reakcji; t_{max} - czas potrzebny do osiągnięcia maksymalnej szybkości reakcji; $t_{\text{całk.}}$ - całkowity czas trwania procesu;

Wyniki analizy przedstawiono w tabeli 1. Dla próbki IGKFX/HEA oraz IGKFX/HEMA odnotowano szczyt reakcji fotochemicznej po 0,6 s naświetlania, a ciepło wydzielone podczas tej reakcji dla próbki zawierającej akrylan 2-hydroksyetylu było wyższe, niż dla próbki zawierającej metakrylan 2-hydroksyetylu. Wynik ten potwierdza już wcześniej wspomnianą większą reaktywność grup akrylowych niż metakrylowych. W przypadku próbki z HEMA charakterystyczne jest występowanie dwóch pików, przy czym pierwszy pojawia się po 0,6 s naświetlania, a drugi odpowiednio po 6 s. Reakcja fotopolimeryzacji w tych układach biegnie

jeszcze przez kilkadziesiąt sekund, jednakże efekty energetyczne tych procesów są małe. Skrócenie czasu ogrzewania izotermicznego z 10 min do 3 min nie wpływa na zwiększenie efektu egzotermicznego reakcji sieciowania podczas naświetlania lampą UV (rysunek 14).



Rysunek 14. Krzywe kinetyczne procesu fotopolimeryzacji prowadzonego w różnych warunkach dla próbki IGKFX/HEA ($\lambda=280-480\text{ nm}$; $I_0=400\text{ mW/cm}^2$; $N_2=10\text{ ml/min.}$; izotermicznie $110^\circ\text{C}/10\text{ min}$).

5. PODSUMOWANIE

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej opracowałam metodykę i warunki syntezy nowych środków sieciujących do niskotemperaturowych lakierów proszkowych. Otrzymane środki sieciujące to blokowane poliizocyjaniany dedykowane do wyrobów utwardzanych termicznie oraz uretano-akrylany przeznaczone do lakierów sieciowanych pod wpływem promieniowania UV.

Do opracowania środków sieciujących po raz pierwszy wykorzystałam surowce pochodzące ze źródeł odnawialnych tj. gliceryna oraz ksylitol w kierunku zwiększenia funkcyjności PIC, co skutkowało poprawą właściwości fizyko-mechanicznych powłok. Zastosowanie surowców pochodzenia naturalnego sprawiło, że wytworzone lakiery proszkowe były bardziej ekologiczne. Poprzez dodatek glikolu polietylenowego zwiększono elastyczność powłok, natomiast polisiloksan KF-6000 oprócz zwiększenia elastyczności nada powłokom

charakter hydrofobowy. Odpowiedni dobór środka blokującego w przypadku blokowanych PIC wpłynął na obniżenie temperatury rozpoczęcia się procesu odblokowania. Zoptymalizowałam także prowadzenie syntez środków sieciujących metodą w masie poprzez kontrolę temperatury, lepkości, zawartości grup funkcyjnych, kolejność dodawania surowców do mieszaniny reakcyjnej oraz wylewanie gotowego produktu na gorąco po zakończeniu procesu. Otrzymane środki sieciujące po ochłodzeniu zestalały się i z powodzeniem mogły zostać użyte jako składnik do farb i lakierów proszkowych. Opracowałam także unikalne receptury farb i lakierów proszkowych poprzez odpowiedni dobór stosunków wagowych substancji powłokotwórczych (środek sieciujący oraz żywica) a także dodatków tj. środek zwiększający rozlewność, środek odgazowujący, fotoinicjator. Dokonałam także optymalizacji parametrów procesu wytwarzania nowych wyrobów proszkowych niskotemperaturowych, głównie poprzez dobór temperatury w procesie wytłaczania, przygotowania powierzchni powlekanych elementów oraz sieciowania powłok, w szczególności opracowania warunków procesu utwardzania farb i lakierów na podłożach wrażliwych na wysoką temperaturę tj. płyty MDF oraz drewno.

Możliwość zastosowania otrzymanych środków sieciujących w lakierach proszkowych oceniano głównie na podstawie ich zachowania się podczas kontrolowanego ogrzewania metodą DSC, TGA oraz DMA. Metodą TGA potwierdziłam, że proces odblokowania się blokowanych poliizocyanianów przebiega w niższej temperaturze i pozytywnie wpływa na obniżenie temperatury utwardzania powłok. W przypadku zastosowania bPIC wytworzonych z udziałem IPDI temperatura utwardzania powłoki wynosiła 150°C, gdy jako środka blokującego użyłam oksymu acetonu lub 160°C gdy PIC zablokowałam oksymem 2-butanonu, natomiast całkowite usieciowanie powłoki zawierającej środek sieciujący oparty na TDI i MEKO następowało w 140°C. W wyniku dodatku opracowanych środków sieciujących otrzymałam niskotemperaturowe lakiery proszkowe, które tworzyły powłoki o większej gęstości usieciowania, co pozytywnie wpłynęło na uzyskanie właściwości mechanicznych powłok na dobrym poziomie, spełniających wymagania techniczne Qualicoat.

Dzięki opracowaniu uretano-akrylanów dedykowanych do zastosowania w technologii UV, udało się obniżyć temp. procesu do 110°C, co umożliwiło utwardzanie powłok na drewnie oraz MDF. Zoptymalizowałam także proces utwardzania powłok poprzez dobór odpowiedniej temperatury i czasu potrzebnego na stopienie proszku, a także typu lampy UV i czasu naświetlania.

W ramach prezentowanej pracy udowodniłam, że wytworzone przeze mnie środki sieciujące i lakiery proszkowe z powodzeniem mogą zostać zaklasyfikowane jako wyroby niskotemperaturowe. Odpowiedni dobór surowców oraz zoptymalizowanie procesu syntezy środków sieciujących pozwoliło na wykorzystanie ich do wytwarzania niskotemperaturowych wyrobów proszkowych. Opracowanie odpowiednich warunków procesu przygotowania podłoża oraz utwardzania wyrobów lakierowych pozwoliło z sukcesem zastosować je na materiały o niskiej odporności termicznej z utworzeniem powłok charakteryzujących się dobrą przyczepnością do podłoża, zwiększoną hydrofobowością i odpornością na zarysowanie.

WYKAZ RYSUNKÓW I TABEL

Rysunek 1. Podział wyrobów lakierowych proszkowych ze względu na mechanizm utwardzania.....	18
Rysunek 2. Proces wytwarzania i aplikacji wyrobu lakierowego proszkowego.....	19
Rysunek 3. Wzory strukturalne diizocyjanianów.....	22
Rysunek 4. Struktury rezonansowe grupy izocyjanianowej.....	23
Rysunek 5. Schemat reakcji odblokowania bPIC oraz sieciowania powłoki polegającego na reakcji PIC z żywicą zawierającą grupy hydroksylowe.....	24
Rysunek 6. Wpływ struktury izocyjanianu na temperaturę odblokowania.....	25
Rysunek 7. Schemat przedstawiający proces utwardzania pod wpływem temperatury oraz pod wpływem promieniowania UV.....	28
Rysunek 8. Równanie reakcji zachodzącej pomiędzy IPDI i polisiloksanem KF-6000 podczas syntezy bPIC.....	33
Rysunek 9. Wygląd produktów syntezy: A- blokowany poliizocyjanian otrzymany z udziałem IPDI, gliceryny, polisiloksanu KF-6000, ksylitolu i MEKO (IGKFX/MEKO) oraz B- blokowany poliizocyjanian TDI, gliceryny, polisiloksanu KF-6000 i MEKO (TGKF/MEKO).....	34
Rysunek 10. Powłoka proszkowa przygotowana do analizy DMA.....	35
Rysunek 11. Wygląd powłok po badaniu przyczepności do podłoża napyłanych za pomocą A - plazmy, B – standardowej techniki elektrostatycznej.....	40
Rysunek 12. Pomalowana farbą proszkową A - płytką MDF o 7% zawartości wilgoci, B - płytką MDF o 15% zawartości wilgoci.....	41
Rysunek 13. Próbki farby usieciowane za pomocą lampy typu H i V na MDF po badaniu przyczepności do podłoża.....	42
Rysunek 14. Krzywe kinetyczne procesu fotopolimeryzacji prowadzonego w różnych warunkach dla próbki IGKFX/HEA ($\lambda=280-480$ nm; $I_0=400$ mW/cm ² ; $N_2= 10$ ml/min.; izotermicznie 110°C/10 min).....	45
Tabela 1. Charakterystyczne parametry procesu fotopolimeryzacji dla lakierów proszkowych sieciowanych pod wpływem promieniowania UV.....	44

BIBLIOGRAFIA

- [1] MarketsandMarkets, <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/powder-coatings-market-151375565.html>, dostęp w dniu 08.04.2023.
- [2] C. Okkerse, H. van Bekkum, From fossil to green, *Green Chemistry*. 2 (1999).
- [3] D.J.C. Constable, Green and sustainable chemistry – The case for a systems-based, interdisciplinary approach, *IScience*. 24 (2021) 103489. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.103489>.
- [4] F.N. Jones, M.E. Nichols, S.P. Pappas, *Organic Coatings: Science and Technology*, 4th Edition, Wiley, 2017.
- [5] K. Rijkse, Curing powders—How low can you go?, *Metal Finishing*. 99 (2001) 47–50. [https://doi.org/10.1016/S0026-0576\(01\)85353-8](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(01)85353-8).
- [6] K. Biller, Recent advances in Bio-based Powder Coatings, *Powder Coated Tough*. 13 (2019).
- [7] B. Pilch-Pitera, D. Czachor, K. Kowalczyk, E. Pavlova, J. Wojturski, Ł. Florczak, Ł. Byczyński, Conductive polyurethane-based powder clear coatings modified with carbon nanotubes, *Prog Org Coat*. 137 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105367>.
- [8] T.A. Misev, R. Van Der Linde, *Powder coatings technology: new developments at the turn of the century*, 1998.
- [9] R. Lambourne, T.A. Strivens, *Paint and surface coatings. Theory and practice.*, Second Edition, Woodhead Publishing Ltd., England, 1999.
- [10] G. Wilson, Andersson H.Magnus, Improved Corrosion Resistance in Powder Coatings, <https://www.pcimag.com/articles/103194-improved-corrosion-resistance-in-powder-coatings>. dostęp w dniu 08.05.2023.
- [11] E. Spyrou, *Powder Coatings Chemistry and Technology*, 3rd ed., Vincentz Network, Hanover, 2012.
- [12] D.S. Richart, Coating Processes, Powder Technology, in: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2001. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1615230418090308.a01.pub2>.

- [13] B. Müller, U. Poth, Coating Formulation, Vincentz Network, Hanover, 2006.
- [14] A.G. Bailey, The science and technology of electrostatic powder spraying, transport and coating, *J Electrostat.* 45 (1998) 85–120. [https://doi.org/10.1016/S0304-3886\(98\)00049-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3886(98)00049-7).
- [15] M. Barletta, A. Gisario, F. Trovalusci, S. Vesco, Visual appearance and scratch resistance of high performance thermoset and thermoplastic powder coatings, *Prog Org Coat.* 76 (2013) 244–256. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.09.024>.
- [16] K.D. Weiss, Paint and coatings: A mature industry in transition, *Prog Polym Sci.* 22 (1997) 203–245. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(96\)00019-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(96)00019-6).
- [17] Z. Du, S. Wen, J. Wang, C. Yin, D. Yu, J. Luo, The Review of Powder Coatings, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering.* 04 (2016) 54–59. <https://doi.org/10.4236/msce.2016.43007>.
- [18] R. van Duin, Powder Coatings 101: Material Selection and Formulation Tips, <https://coatings.specialchem.com/selection-guide/powder-coatings-formulation-tips>, dostęp w dniu 08.05.2023.
- [19] H. Alimam, M. Hinnawi, P. Pradhan, Y. Alkassar, H. Alimam, Tribology in Industry ANN & ANFIS Models for Prediction of Abrasive Wear of 3105 Aluminium Alloy with Polyurethane Coating, 2016. www.tribology.fink.rs.
- [20] B. Pilch-Pitera, Polyurethane powder coatings containing polysiloxane, *Prog Org Coat.* 77 (2014) 1653–1662. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.05.021>.
- [21] P. KROL, Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers, *Prog Mater Sci.* 52 (2007) 915–1015. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.11.001>.
- [22] T.A. Potter, H.G. Schmelzer, R.D. Baker, High-Solids coatings based on polyurethane chemistry, 1984.
- [23] A.T. Chen, R.T. Wojcik, Polyurethane coatings for metal and plastic substrates, *Metal Finishing.* 98 (2000) 143–154. [https://doi.org/10.1016/S0026-0576\(00\)80405-5](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(00)80405-5).

- [24] H.-W. Engels, H.-G. Pirkel, R. Albers, R.W. Albach, J. Krause, A. Hoffmann, H. Casselmann, J. Dormish, Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges, *Angewandte Chemie International Edition*. 52 (2013) 9422–9441. <https://doi.org/10.1002/anie.201302766>.
- [25] Y.H. Guo, J.J. Guo, S.C. Li, X. Li, G.S. Wang, Z. Huang, Properties and paper sizing application of waterborne polyurethane emulsions synthesized with TDI and IPDI, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 427 (2013) 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.03.017>.
- [26] K. Biller, *Powder Coatings - Foundation for the Novice Formulator*, BNP Media, 2004.
- [27] C. Defeyt, J. Langenbacher, R. Rivenc, Polyurethane coatings used in twentieth century outdoor painted sculptures. Part I: comparative study of various systems by means of ATR-FTIR spectroscopy, *Herit Sci.* 5 (2017) 11. <https://doi.org/10.1186/s40494-017-0124-7>.
- [28] A. Samimi, S. Zarinabadi, Application Polyurethane as Coating in Oil and Gas Pipelines, *International Journal of Science and Engineering Investigations*. 1 (2012). www.IJSEI.com.
- [29] D.K. Chattopadhyay, K.V.S.N. Raju, Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications, *Prog Polym Sci.* 32 (2007) 352–418. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.05.003>.
- [30] Q. Huang, H. Zhang, J. Zhu, Flow properties of fine powders in powder coating, *Particuology*. 8 (2010) 19–27. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2009.05.007>.
- [31] G. Frizelle, Blocked polyurethane powder coatings compositions, Pat. no. 3 857 818, 1974.
- [32] O. Kreye, H. Mutlu, M.A.R. Meier, Sustainable routes to polyurethane precursors, *Green Chemistry*. 15 (2013) 1431. <https://doi.org/10.1039/c3gc40440d>.
- [33] R.W. Kapp, Isocyanates, in: *Encyclopedia of Toxicology*, Elsevier, 2014: pp. 1112–1131. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00865-4>.

- [34] V. Srinivasan, S. Govindarajan, Studies on the effect of catalysis on the deblocking and cure of blocked polyisocyanates based on waste polystyrene, *Mater Today Proc.* 68 (2022) 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.06.102>.
- [35] A. Prociak, G. Rokicki, J. Ryszkowska, *Materiały poliuretanowe*, Wydanie I, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2014.
- [36] E. Sharmin, F. Zafar, Polyurethane: An Introduction, in: *Polyurethane*, InTech, 2012. <https://doi.org/10.5772/51663>.
- [37] N.H. Mudri, L.C. Abdullah, M.M. Aung, M.Z. Salleh, D.R. Awang Biak, M. Rayung, Comparative Study of Aromatic and Cycloaliphatic Isocyanate Effects on Physico-Chemical Properties of Bio-Based Polyurethane Acrylate Coatings, *Polymers (Basel)*. 12 (2020) 1494. <https://doi.org/10.3390/polym12071494>.
- [38] D.A. Wicks, Z.W. Wicks, Blocked isocyanates III: Part A. Mechanisms and chemistry, *Prog Org Coat.* 36 (1999) 148–172. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(99\)00042-9](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(99)00042-9).
- [39] D.A. Wicks, Z.W. Wicks, Blocked isocyanates III: Part B: Uses and applications of blocked isocyanates, *Prog Org Coat.* 41 (2001) 1–83. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(00\)00164-8](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(00)00164-8).
- [40] M.S. Rolph, A.L.J. Markowska, C.N. Warriner, R.K. O'Reilly, Blocked isocyanates: from analytical and experimental considerations to non-polyurethane applications, *Polym Chem.* 7 (2016) 7351–7364. <https://doi.org/10.1039/C6PY01776B>.
- [41] N. Farshchi, M. Gedan-Smolka, Polyurethane Powder Coatings: A Review of Composition and Characterization, *Ind Eng Chem Res.* 59 (2020) 15121–15132. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02320>.
- [42] J.M. Lee, S. Subramani, Y.S. Lee, J.H. Kim, Thermal decomposition behavior of blocked diisocyanates derived from mixture of blocking agents, *Macromol Res.* 13 (2005) 427–434. <https://doi.org/10.1007/BF03218476>.
- [43] I. Muramatsu, Y. Tanimoto, M. Kase, N. Okoshi, Correlation between thermal dissociation and chemical structure of blocked isocyanates, *Prog Org Coat.* 22 (1993) 279–286. [https://doi.org/10.1016/0033-0655\(93\)80030-E](https://doi.org/10.1016/0033-0655(93)80030-E).

- [44] A. Prabhakar, D.K. Chattopadhyay, B. Jagadeesh, K.V.S.N. Raju, Structural investigations of polypropylene glycol (PPG) and isophorone diisocyanate (IPDI)-based polyurethane prepolymer by 1D and 2D NMR spectroscopy, *J Polym Sci A Polym Chem*. 43 (2005) 1196–1209. <https://doi.org/10.1002/pola.20583>.
- [45] X. Tassel, D. Barbry, L. Tighzert, A new blocking agent of isocyanates, *Eur Polym J*. 36 (2000) 1745–1751. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(99\)00271-2](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(99)00271-2).
- [46] G. Sankar, A.S. Nasar, Amine-blocked polyisocyanates. I. Synthesis of novel N-methylaniline-blocked polyisocyanates and deblocking studies using hot-stage fourier transform infrared spectroscopy, *J Polym Sci A Polym Chem*. 45 (2007) 1557–1570. <https://doi.org/10.1002/pola.21924>.
- [47] A. Mühlebach, Pyrazoles—A novel class of blocking agents for isocyanates, *J Polym Sci A Polym Chem*. 32 (1994) 753–765. <https://doi.org/10.1002/pola.1994.080320414>.
- [48] M.S. Fedoseev, O.A. Noskova, L.F. Derzhavinskaya, Synthesis and properties of blocked Di- and polyisocyanates, *Polymer Science Series D*. 9 (2016) 199–204. <https://doi.org/10.1134/S1995421216020064>.
- [49] A.S. Nasar, S. Kalaimani, Synthesis and studies on forward and reverse reactions of phenol-blocked polyisocyanates: an insight into blocked isocyanates, *RSC Adv*. 6 (2016) 76802–76812. <https://doi.org/10.1039/C6RA15643F>.
- [50] X. Li, L. Zhai, X. Meng, S. Wu, Influence of the melting point on the deblocking reaction of methyl ethyl ketoxime-blocked aromatic polyisocyanates, *J Appl Polym Sci*. 139 (2022). <https://doi.org/10.1002/app.52487>.
- [51] B. Pilch-Pitera, Ł. Byczyński, Study on the thermal behavior of new blocked polyisocyanates for polyurethane powder coatings, *Prog Org Coat*. 101 (2016) 240–244. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.08.013>.
- [52] M. Gedan-Smolka, L. Häußler, D. Fischer, Thermal deblocking of masked low molecular isocyanates, *Thermochim Acta*. 351 (2000) 95–105. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00408-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00408-1).
- [53] F.M. Witte, E.S. De Jong, T.A. Misev, *UV Curable Powder Coating Systems: A Promising Future*, 1996.

- [54] V.D. McGinniss, US4129488 A, 1978.
- [55] C. Noè, S. Malburet, A. Bouvet-Marchand, A. Graillot, C. Loubat, M. Sangermano, Cationic photopolymerization of bio-renewable epoxidized monomers, *Prog Org Coat.* 133 (2019) 131–138. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.03.054>.
- [56] X. Wang, Y. Feng, L. Zhang, I. Protsak, R. Jamali, Y. Shu, P. Pal, Z. Wang, J. Yang, D. Zhang, Fast-cured UV-LED polymer materials filled with high mineral contents as wear-resistant, antibacterial coatings, *Chemical Engineering Journal.* 382 (2020) 122927. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122927>.
- [57] A. Javadi, H.S. Mehr, M. Sobani, M.D. Soucek, Cure-on-command technology: A review of the current state of the art, *Prog Org Coat.* 100 (2016) 2–31. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.02.014>.
- [58] R.S. Rawat, N. Chouhan, M. Talwar, R.K. Diwan, A.K. Tyagi, UV coatings for wooden surfaces, *Prog Org Coat.* 135 (2019) 490–495. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.06.051>.
- [59] J.W. Halloran, V. Tomeckova, S. Gentry, S. Das, P. Cilino, D. Yuan, R. Guo, A. Rudraraju, P. Shao, T. Wu, T.R. Alabi, W. Baker, D. Legdzina, D. Wolski, W.R. Zimbeck, D. Long, Photopolymerization of powder suspensions for shaping ceramics, *J Eur Ceram Soc.* 31 (2011) 2613–2619. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.003>.
- [60] M. Sadej, H. Gojzewski, P. Gajewski, G.J. Vancso, E. Andrzejewska, Photocurable acrylate-based composites with enhanced thermal conductivity containing boron and silicon nitrides, *Express Polym Lett.* 12 (2018) 790–807. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2018.68>.
- [61] S.P. Pappas, UV curing by radical, cationic and concurrent radical-cationic polymerization, *Radiation Physics and Chemistry* (1977). 25 (1985) 633–641. [https://doi.org/10.1016/0146-5724\(85\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0146-5724(85)90143-8).
- [62] M. Vincent D., Ultraviolet curable epoxy-polyester powder paints, 14,129,488, 1978.

- [63] V. Maurin, C. Croutxé-Barghorn, X. Allonas, J. Brendlé, J. Bessières, A. Merlin, E. Masson, UV powder coatings containing synthetic Ag-beidellite for antibacterial properties, *Appl Clay Sci.* 96 (2014) 73–80. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.03.013>.
- [64] A. Wenning, Tailor-made UV-curable powder clear coatings for metal applications, *Macromol Symp.* 187 (2002) 597–604.
- [65] V. Maurin, C. Croutxé-Barghorn, X. Allonas, Photopolymerization process of UV powders. Characterization of coating properties, *Prog Org Coat.* 73 (2012) 250–256. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.11.010>.
- [66] K. Biller, B. MacFadden, Radiation Curable Powder Coatings for Heat Sensitive Substrates, 5,877,231, 1999.
- [67] UV Radiation Curing Powder Coating and Preparation Method and Construction Process Thereof, CN 108659684A, 2018.
- [68] M. Johansson, H. Falkén, A. Irestedt, A. Hult, On the synthesis and characterization of new low temperature curing powder coatings cured with radiation, *Journal of Coatings Technology.* 70 (1998) 57–62. <https://doi.org/10.1007/BF02697841>.
- [69] K. Biller, B.A. MacFadden, Radiation Curing of Powder Coatings on Heat Sensitive Substrates: Chemical Compositions and Processes for Obtaining Coated Workpieces, US 5,789,039, 1998.
- [70] 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. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.04.003>.
- [71] P. Löwenhielm, D. Nyström, M. Johansson, A. Hult, Aliphatic polycarbonate resins for radiation curable powder coatings, *Prog Org Coat.* 54 (2005) 269–275. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.06.005>.
- [72] M. Johansson, E. Malmström, A. Jansson, A. Hult, Novel concept for low temperature curing powder coatings based on hyperbranched polyesters, *Journal of Coatings Technology.* 72 (2000) 49–54. <https://doi.org/10.1007/BF02698470>.

- [73] <https://www.heliosquartz.com/prodotti/mercury-medium-pressure-uv-lamps/?lang=en>, Mercury medium pressure UV lamps, (n.d.).
- [74] N. Egger, K. Schmidt-Rohr, B. Blümich, W.-D. Domke, B. Stapp, Solid state NMR investigation of cationic polymerized epoxy resins, *J Appl Polym Sci.* 44 (1992) 289–295. <https://doi.org/10.1002/app.1992.070440213>.
- [75] J. Wang, Y. Jian, J. Nie, Y. He, Solid photopolymerization and polymer properties of octadecyl vinyl ether, *J Photochem Photobiol A Chem.* 271 (2013) 105–110. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.08.011>.
- [76] C. Decker, Photoinitiated crosslinking polymerisation, *Prog Polym Sci.* 21 (1996) 593–650. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(95\)00027-5](https://doi.org/10.1016/0079-6700(95)00027-5).
- [77] L. Spiller, E. Bobalek, Electrostatic spraying, 3,236,679, 1966.

STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM

Niniejsza rozprawa doktorska dotyczy modyfikacji farb i lakierów proszkowych, w kierunku obniżenia temperatury utwardzania. Zaproponowane w ramach niniejszej pracy rozwiązanie polegało na opracowaniu nowych środków sieciujących, które umożliwiły otrzymanie produktów niskotemperaturowych.

Farby i lakiery proszkowe określane są jako ekologiczna alternatywa dla ciekłych wyrobów lakierowych, szczególnie rozpuszczalnikowych, ponieważ w przeciwieństwie do nich nie emitują lotnych związków organicznych (LZO).

Obecnie wyzwaniem technologicznym w dziedzinie wyrobów powłokowych proszkowych jest zbyt wysoka temperatura utwardzania standardowych farb i lakierów proszkowych, która uniemożliwia zastosowanie ich do pokrywania podłoży wrażliwych na wysoką temperaturę takich jak tworzywa sztuczne, kompozyty, płyty MDF czy drewno. Ponadto pojawiające się na rynku pierwsze produkty charakteryzują się niską gęstością usieciowania, co skutkuje słabą odpornością powłok na czynniki mechaniczne. Odpowiedzią na to wyzwanie jest opracowanie wyrobów powłokowych proszkowych utwardzanych termicznie w niższej temperaturze lub utwardzanych pod wpływem promieniowania UV o dobrych właściwościach mechanicznych.

W ramach prezentowanej pracy opracowano nowe środki sieciujące, dedykowane do niskotemperaturowych wyrobów proszkowych oraz utwardzalnych za pomocą promieniowania UV, dokonano ich charakterystyki, a także dobrano skład receptur farb i lakierów oraz warunków ich aplikacji i utwardzania na podłożach o słabej odporności termicznej. W celu opracowania wyrobów lakierowych proszkowych utwardzanych w temperaturze niższej niż 160°C oraz za pomocą promieniowania UV, wybrano dwie ścieżki badawcze. Pierwsza z nich polegała na zastosowaniu specjalnie opracowanych blokowanych poliizocyjanianów o niższej temperaturze odblokowania z wykorzystaniem jako środki blokujące dwóch oksymów (oksymu 2-butanonu oraz oksymu acetonu), doborze receptury i wytworzeniu niskotemperaturowych lakierów proszkowych. Sieciowanie lakierów polegało na odblokowaniu blokowanego poliizocyjanianu i reakcji odblokowanych grup izocyjanianowych z żywicą poliestrową z utworzeniem wiązań uretanowych. Drugie rozwiązanie dotyczyło opracowania nowych uretano-akrylanów zawierających w swojej strukturze wiązania nienasycone pochodzące od akrylanu 2-hydroksyetylu oraz metakrylanu 2-hydroksyetylu, które brały udział w reakcji

sieciowania inicjowanej za pomocą promieniowania UV. W celu rozwiązania problemu związanego z niską gęstością usieciowania produktów komercyjnych, w ramach niniejszej pracy po raz pierwszy do zwiększenia funkcyjności środków sieciujących wykorzystano m. in. surowce pochodzenia naturalnego tj. gliceryna i ksylitol zgodnie z obecnym trendem ekologicznym dążącym do zastępowania surowców petrochemicznych.

W ramach rozprawy doktorskiej opublikowano sześć artykułów naukowych, w których przedstawione wyniki badań znacząco wzbogacają obecny stan wiedzy dotyczącej tematyki niskotemperaturowych farb i lakierów proszkowych. Dzięki nowym specjalnie zaprojektowanym środkom sieciującym otrzymano lakiery proszkowe utwardzalne w niskiej temperaturze tj. 140 oraz 150°C oraz pod wpływem promieniowania UV o dużej gęstości usieciowania i większej hydrofobowości, które z powodzeniem mogą zostać zastosowane do pokrywania podłoży wrażliwych na wysoką temperaturę. Niższa temperatura utwardzania oprócz poszerzenia możliwości zastosowania produktu, wpływa również korzystnie na oszczędność energii potrzebnej do zapewnienia usieciowania powłoki, co przy obecnym kryzysie energetycznym jest również bardzo ważnym aspektem ekologicznym i ekonomicznym.

STRESZCZENIE W JEZYKU ANGIELSKIM

This PhD dissertation details modifications to lower the curing temperature of powder coatings. The solution proposed within the scope of this dissertation involves the development of novel crosslinking agents that enable low-temperature cure of powder coatings.

Powder coatings are an environmentally friendly alternative to liquid paint products, especially solvent-based ones, because unlike them they do not emit volatile organic compounds (VOCs).

Currently, the challenge in the field of powder coating technology is that the curing temperatures of conventional powder coatings are too high to use them to coat heat-sensitive substrates such as plastics, composites, MDF or wood. One solution is to develop powder coating products that are either thermally cured at lower temperatures or with UV energy.

In these studies, new crosslinking agents were developed for low-temperature and UV-curable powder coatings. The compositions of powder coatings developed were characterized for their application and curing on heat-sensitive substrates. Two research paths were chosen to develop powder coatings capable of curing at temperatures lower than 160°C and/or by UV radiation.

The first approach was to synthesize novel blocked polyisocyanates using two different oximes (2-butanone oxime and acetone oxime) as blocking agents, then formulating and producing low-temperature cure powder coatings based on these blocking agents. The crosslinking of the coatings was accomplished by deblocking the blocked polyisocyanates and reacting them with hydroxyl functional polyester resin to form urethane bonds.

The second approach involved the development of novel urethane-acrylates oligomers containing unsaturated bonds derived from either 2-hydroxyethyl acrylate or 2-hydroxyethyl methacrylate. These unsaturated bonds are designed for UV-initiated crosslinking. As a means to overcome the issue associated with the low crosslink density of commercial products, the present work, for the first time, utilized naturally occurring raw materials, i.e. glycerin and xylitol, to increase the functionality of crosslinking agents. This is consistent with current trends seeking to replace petrochemical raw materials with bio-based feedstocks.

In addition, six scientific articles were published as part of the dissertation, of which the presented research significantly enriches the current state of the art of low-temperature curing powder coatings. The novel crosslinking agents developed yielded powder coatings curable at low temperatures, i.e. 140 and 150°C, or with UV radiation producing powder coatings with high crosslink density and excellent hydrophobicity. These coatings can be successfully used to coat heat-sensitive substrates. Besides expanding the product's application possibilities, the lower curing temperature also has a positive effect on reducing the energy needed to provide crosslinking of the coating, which, in the current energy crisis, is a very important environmental and economic benefit.

WYKAZ OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH DOKTORANTA

Publikacje naukowe

1. Pilch-Pitera B., **Czachor D.** Kowalczyk K, Pavlova E., Wojturski J., Florczak Ł., Byczyński Ł., Conductive polyurethane-based powder clear coatings modified with carbon nanotubes, *Progress in Organic Coatings*, 137 (2019), 1-6.
2. **Czachor-Jadacka D.**, Pilch-Pitera B., Progress in Development of UV Curable Powder Coatings, *Progress in Organic Coatings*, 158, 106355 (2021).
3. **Czachor-Jadacka D.**, Pilch-Pitera B., Byczyński Ł., Kisiel M., Ziolo A., Hydrophobic polyurethane powder clear coatings with lower curing temperature: Study on the synthesis of new blocked polyisocyanates, *Progress in Organic Coatings*, 159, 106402 (2021) 1-11.
4. **Czachor-Jadacka D.**, Pilch-Pitera B., Kisiel M., Gumieniak J., Hydrophobic UV-Curable Powder Clear Coatings: Study on the Synthesis of New Crosslinking Agents Based on Raw Materials Derived from Renewable Sources, *Materials*, 14, 4710 (2021) 1-16.
5. **Czachor-Jadacka D.**, Pilch-Pitera B., Florczak Ł., Właściwości ochronne niskotemperaturowych poliuretanowych lakierów proszkowych o zwiększonej hydrofobowości, *Ochrona przed korozją* 64, 11 (2021) 363-369.
6. Pojnar K., Pilch-Pitera B., **Czachor-Jadacka D.**, Florczak Ł., „Właściwości ochronne niskotemperaturowych poliuretanowych lakierów proszkowych na bazie żywic akrylowych” *Ochrona przed Korozją* 65, 7 (2022)
7. **Czachor-Jadacka D.**, Pilch-Pitera B., Kisiel M., Thomas J., “Polyurethane powder coatings with low curing temperature: research on the effect of chemical structure of crosslinking agent on the properties of coatings”, *Progress in Organic Coatings*, 182, 107662 (2023).
8. ****Czachor- Jadacka D.**, *Biller K., Pilch-Pitera B., "Recent development advances in bio-based powder coatings: a review", Journal of Coatings Technology and Research – po pozytywnych recenzjach.*

Rozdziały w monografii

1. Pójnar K., Pilch-Pitera B., **Czachor-Jadacka D.**, „Lakiery proszkowe na bazie modyfikowanych żywic akrylowych” Na pograniczu chemii, biologii i fizyki – rozwój nauk, Tom 3, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2022 ISBN 978-83-231-4836-4

Konferencje

9-13.09.2018, Kraków, Polska	Pilch-Pitera B., Czachor D. , Byczyński Ł., Wojturska J., Ostatek R., Anticorrosive polyurethane coatings for renovation of the widebody aircrafts shell, EUROCORR 2018 Applied Science with constant Awareness, <u>Poster– współautor.</u>
17-21.09.2018 Kraków, Polska	Pilch-Pitera B., Czachor D. , Byczyński Ł., Mossety-Leszczak B., Kisiel M., Zastosowanie analizy termicznej do badania procesu sieciowania i optymalizacji warunków przetwórstwa termoutwardzalnych lakierów proszkowych, 61 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego. <u>Wygłaszany referat – współautor.</u>
13-15.11.2018 Sosnowiec, Polska	Pilch-Pitera B., Czachor D. , Mossety-Leszczak B., Kisiel M., Walczak M., Ostatek R., Powder clear coatings for painting substrates with low thermal resistance, 13th International Scientific-Technical Conference Advances in Coatings Technology ACT'18. <u>Poster– współautor.</u>
15-17.05.2019 Kraków, Polska	Czachor D. , Pilch-Pitera B., Walczak M., Mossety-Leszczak B., Environmentally friendly coatings for painting substrates with low thermal resistance, 7th International Seminar on Modern Polymeric Materials for Environmental Applications. <u>Wygłaszany referat – główny autor.</u>
15-17.05.2019 Kraków, Polska	Czachor D. , Pilch-Pitera B., Tabin K., Biedka P., Byczyński Ł., Kisiel M., Dutkiewicz M., Anti-corrosion and chromium-free powder clear coatings, 7th International Seminar on Modern Polymeric Materials for Environmental Applications. <u>Poster – główny autor.</u>

2-6.09.2019, Warszawa, Polska	Czachor D. , Pilch-Pitera B., Walczak M., Mossety-Leszczak B., Nowe środki sieciujące do niskotemperaturowych systemów proszkowych, 62 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego. <u>Wygłaszany referat – główny autor.</u>
2-6.09.2019, Warszawa, Polska	Czachor D. , Pilch-Pitera B., Byczyński Ł., Biedka P., Dutkiewicz M., Poliuretanowe lakiery proszkowe modyfikowane heksa[p(hydroksymetylo)fenoksy] cyclotrifosfazenem, 62 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego. <u>Poster – główny autor.</u>
2-6.09.2019, Warszawa, Polska	Biedka P., Byczyński Ł., Czachor D. , Pilch-Pitera B., Dutkiewicz M., Evaluation of hydrophobic properties of high-solid epoxy coatings modified by siloxane functionalized, 62 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego. <u>Poster– współautor autor.</u>
13-16.10.2019, Ustroń, Polska	Pilch-Pitera B., Czachor D. , Mossety-Leszczak B., Walczak M., Poliuretanowe lakiery proszkowe do malowania podłoży o niskiej odporności termicznej, Poliuretany 2019. <u>Wygłaszany referat – współautor.</u>
13-16.10.2019, Ustroń, Polska	Pilch-Pitera B., Czachor D. , Mossety-Leszczak B., Walczak M., Nowe uretanowe środki sieciujące do lakierów proszkowych oparte na surowcach pochodzących ze źródeł odnawialnych, Poliuretany 2019. <u>Poster– współautor autor.</u>
24-26.06.2022, Kraków, Polska	Właściwości ochronne niskotemperaturowych poliuretanowych lakierów proszkowych na bazie żywicy akrylowej, X Edycja Ogólnopolskiej Konferencji Młodych naukowców nt. dokonania naukowe doktorantów, <u>Poster– współautor autor.</u>
20.10.2022, Bruksela, Belgia	100th Anniversary of the First Solvay Conference on Chemistry. Academic session. <u>Słuchacz.</u>
12-14.07.2022, Kraków, Polska	Czachor-Jadacka D. , Pilch-Pitera B., Mossety-Leszczak B., Kisiel M., UV curable biobased powder coatings, ETCC 2022. <u>Wygłaszany referat – główny autor.</u>

12-14.07.2022, Pilch-Pitera B., Czachor-Jadacka D., Pojnar K., Walczak M., Mossety-Kraków, Leszczak B., Kisiel M., New biobased polyurethane powder clear coatings for painting low temperature resistance substrates, ETCC 2022. Wygłaszany eferat – współautor.

Szkola letnia

12-14.07.2022, Uczestnictwo w wykładach szkoły letniej dla studentów i doktorantów Kraków, podczas konferencji European Technical Coatings Congress ETCC 2022 Polska

Wizyty studyjne

2022 Centrum Badawczo-Rozwojowe w Grupie Azoty S.A., Tarnów

2022 Spectrochem Technical Center of Raw Materials for Architectural Architectural Paints, Tarnobrzeg

Projekty badawcze

Wykonawca w projektach badawczych:

2020 Finansowany przez Podkarpackie Centrum Innowacji umowa nr 23/PRZ/1/DG/PCI/2019 Badania nad syntezą nowych wielofunkcyjnych środków sieciujących do niskotemperaturowych farb i lakierów proszkowych

2020 Bon na innowacje z firmą ROLTES Przeprowadzenie prac badawczo-rozwojowych w zakresie opracowania składu i technologii wytwarzania uszczelki krawędziowej do rolet zewnętrznych, charakteryzującej się wyższymi parametrami użytkowymi w stosunku do obecnie stosowanych

2021	Finansowany przez Podkarpackie Centrum Innowacji umowa nr 07/PRZ/1/DG/PCI/2020	Bezemisyjne lakiery proszkowe o zwiększonej odporności na ogień dedykowane do malowania MDF i drewna
2021	Finansowany przez Podkarpackie Centrum Innowacji umowa nr 23/PRZ/1/DG/PCI/2020	Proekologiczne funkcyjne powłoki polimerowe otrzymywane z wodnych dyspersji poliuretanowych
2021/2022	Finansowany przez Podkarpackie Centrum Innowacji umowa nr 61/PRZ/1/DG/PCI/2020	Antystatyczne powłoki polimerowe o zwiększonej odporności na korozję
2021-2023	Finansowany przez NCBiR nr POIR.01.01.01-00-0430/21 Szybka ścieżka	Opracowanie antykorozyjnego podkładu epoksydowego lub epoksydowo-poliestrowego o bardzo niskiej zawartości cynku dedykowanego do systemów dwupowłokowych do zabezpieczania piaskowanej stali eksploatowanej w środowisku o klasie korozyjności C5M
2022/2023	Finansowany przez Podkarpackie Centrum Innowacji umowa nr 65/PRZ/1/DG/PCI/2021	Ciekłokrystaliczne żywice epoksydowe jako inteligentne materiały przewodzące do przemysłu lotniczego
2022/2023	Finansowany przez Podkarpackie Centrum Innowacji umowa nr 68/PRZ/1/DG/PCI/2021	Antymikrobowe proekologiczne powłoki z lakierów proszkowych dedykowane do zabezpieczania powierzchni kompozytów w środkach transportu i przemyśle lotniczym
2023-2025	CORNET przez NCBiR	Novel antimicrobial protection in powder coating for composite materials

Kierownik w projekcie:

2023 Program operacyjny Polska Wprowadzenie do sprzedaży lekkich pojazdów typu
Wschodnia 1.1.2 Rozwój ROV z systemami wspomagania operatora opartymi
startupów w Polsce na uczeniu maszynowym
Wschodniej - Finansowany
przed PARP

POPW.01.01.02-06-0114/20

Udzielone patenty

2023 Pat.241829 Farba proszkowa

2023 Pat. 242945 Urządzenie do mycia i sposób mycia łopat turbin gazowych, zwłaszcza wentylatorów silników przepływowych do samolotów pasażerskich

Zgłoszenia patentowe

2020 P. 434867 Uretano-akrylan o zwiększonej funkcyjności oraz sposób wytwarzania uretano-akrylanu o zwiększonej funkcyjności

2020 P.433429 Farba proszkowa

2020 P.435468 Urządzenie do mycia i sposób mycia łopat turbin gazowych, zwłaszcza wentylatorów silników przepływowych do samolotów pasażerskich

2021 P. 438198 Blokowane poliizocyjaniany o zwiększonej funkcyjności oraz sposób wytwarzania blokowanych poliizocyjaniarów o zwiększonej funkcyjności

2021 P.440002 Wodna dyspersja kationomerów uretanowo-akrylowych, sposób wytwarzania wodnej dyspersji kationomerów uretanowo-akrylowych oraz sposób wytwarzania fotoutwardzalnej powłoki z wykorzystaniem tej wodnej dyspersji

2021	P.440004	Poliuretanowy lakier proszkowy oraz sposób wytwarzania poliuretanowego lakieru proszkowego
2022	P.440445	Poliestrowo-epoksydowa antystatyczna farba proszkowa o zwiększonej odporności na korozję oraz sposób jej otrzymywania
2023	P.443582	Nowa żywica epoksydowa oraz sposób otrzymywania tej nowej żywicy epoksydowej
2023	P.443580	Nowy polimer, sposób otrzymywania tego nowego polimeru oraz jego zastosowanie
2023	P.443896	Antymikrobowy lakier proszkowy oraz sposób wytwarzania antymikrobowego lakieru proszkowego
2023	P.443908	Antymikrobowy lakier proszkowy oraz sposób wytwarzania antymikrobowego lakieru proszkowego

Inna działalność w trakcie studiów doktoranckich

2018	Prowadzenie zajęć laboratoryjnych podczas XXV Seminarium „Wybrane problemy chemii” dla uczniów szkół średnich z terenów województwa podkarpackiego
2019	Prowadzenie zajęć laboratoryjnych podczas XXVI Seminarium „Wybrane problemy chemii” dla uczniów szkół średnich z terenów województwa podkarpackiego
2019	Członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego
2020	Wyjazdy do szkół licealnych na podkarpaciu w ramach akcji promocyjnej oferty studiów na Wydziale Chemicznym
2021	Członek komitetu organizacyjnego konkursu dla studentów studiów II stopnia na Wydziale Chemicznym „Poster Master”

2022	Członek komitetu organizacyjnego konkursu dla studentów studiów II stopnia na Wydziale Chemicznym „Poster Master”
2022	Wyjazdy do szkół licealnych na podkarpaciu w ramach akcji promocyjnej oferty studiów na Wydziale Chemicznym
2022	Audycja w Radio Rzeszów na temat farb proszkowych
2022	Członek Rady Samorządu Doktorantów Politechniki Rzeszowskiej
2022	Międzynarodowy projekt ze studentami z krajów UE w ramach wygranej w konkursie CEFIC. Przygotowanie pracy przeglądowej na temat „The Circular Economy of Carbon. Leveraging the potential of bio-based materials”
2023	Członek komitetu organizacyjnego konkursu dla studentów studiów II stopnia na Wydziale Chemicznym „Poster Master”
2023	Członek Rady Samorządu Doktorantów Politechniki Rzeszowskiej
2022/2023	Członek Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej
2023	Członek Koła Naukowego „PRzy Piwie” Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej

Nagrody i stypendia za działalność naukową

2018/2019	Stypendium Rektora Politechniki Rzeszowskiej dla najlepszych doktorantów
2019/2020	Stypendium Rektora Politechniki Rzeszowskiej dla najlepszych doktorantów
2020/2021	Stypendium Rektora Politechniki Rzeszowskiej dla najlepszych doktorantów
2021/2022	Stypendium Rektora Politechniki Rzeszowskiej dla najlepszych doktorantów
2021/2022	Stypendium z dotacji projakościowej 30% najlepszych uczestników studiów doktoranckich

2022	Laureatka międzynarodowego konkursu dla studentów i doktorantów z obszaru chemii, organizowanego przez Europejską Radę Przemysłu Chemicznego z okazji 50-lecia istnienia CEFIC, Bruksela
2022/2023	Stypendium Rektora Politechniki Rzeszowskiej dla najlepszych doktorantów
2022/2023	Stypendium z dotacji projakościowej 30% najlepszych uczestników studiów doktoranckich
2023	Stypendium na realizację projektu „Badania nad powłokami proszkowymi utwardzanymi za pomocą promieniowania UV” na Uniwersytecie w Akron (OH, USA) w ramach programu Bekker NAWA

Współpraca z przemysłem

2020	Wykonanie badań powłok zabezpieczających blachy dachowe, Bratex Dachy Sp. z o. o. Sp. K.
2020	Przeprowadzenie prac badawczo- rozwojowych dotyczących modyfikacji farb proszkowych za pomocą nanoproszku polimerowego o budowie rdzeń-otoczka firmy Wacker oraz wykonanie badań powłok, Morad Sp. z o. o.,
2020	Wykonanie prac badawczo-rozwojowych polegających na modyfikacji farb proszkowych w kierunku nadania im właściwości antystatycznych oraz badania powłok utworzonych ze zmodyfikowanych farb, ATM Lighting Sp. z o. o.
2021	Wykonanie badań odporności powłok na ścieranie metodą Tabera oraz Gardnera, Pratt&Whitney Rzeszów S. A.
2022	Wykonanie oznaczenia funkcyjności izocyjanianów stosowanych do produkcji sztywnych pianek poliuretanowych, Gór-Stal sp. z o.o.,
2022	Wykonanie i opracowanie widm IR, Biawar S.A.
2022	Opracowanie metodyki oraz oznaczenie odporności na zarysowania pod stałym obciążeniem, ATM Lighting Sp. z o. o.

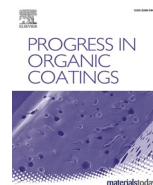
2022 Opracowanie metodyki i wykonanie badań odporności powłok na uderzenia wg normy PN-C-81526, Pratt&Whitney Rzeszów S. A.

2023 Opracowanie metodyki i wykonanie badań odporności powłok na ścieranie metodą Tabera wg normy PN-EN ISO 7784, Pratt&Whitney Rzeszów S. A.

Zestawienie danych naukowych z dnia 21.06.2023 r.

Źródło danych	Liczba cytowań	Indeks Hirsha
Google Scholar	55	3
Scopus	54	3

**KOPIE ARTYKUŁÓW NAUKOWYCH STANOWIĄCYCH ROZPRAWĘ
DOKTORSKĄ**



Hydrophobic polyurethane powder clear coatings with lower curing temperature: Study on the synthesis of new blocked polyisocyanates

Dominika Czachor-Jadacka^a, Barbara Pilch-Pitera^{a,*}, Łukasz Byczyński^a, Maciej Kisiel^b, Aleksandra Ziolo^c

^a Faculty of Chemistry, Department of Polymers and Biopolymers, Rzeszow University of Technology, ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, Poland

^b Faculty of Chemistry, Department of Industrial and Materials Chemistry, Rzeszow University of Technology, ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, Poland

^c Doctoral School of Engineering and Technical Sciences at the Rzeszow University of Technology, ul. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:

Powder coatings
Blocked polyisocyanates
Low temperature curing
Hydrophobicity
MDF coating

ABSTRACT

The method of the synthesis of blocked polyisocyanates (bPIC) used as a crosslinking agent for hydrophobic and low temperature curing powder coatings was developed. In the synthesis of polyisocyanates (PIC) isophorone diisocyanate, glycerine, xylitol, polyethylene glycol and polysiloxane KF-6000 as well as two different blocking agents, i.e. acetone oxime and butanone oxime were used. The chemical structure of the obtained blocked polyisocyanates was confirmed by IR and NMR spectroscopy and the molecular mass distribution was investigated using gel permeation chromatography (GPC). The thermal behavior and the deblocking process were investigated by means of TG, DSC and DMA. The obtained coatings were evaluated by performing the following tests: roughness, gloss, scratch resistance, hardness, adhesion to the steel and water contact angle. As part of this research, the hydrophobic and high scratch resistance coatings cured at 150 °C were developed.

1. Introduction

Polyurethanes (PU) were described as a very large and diverse family of engineering materials, which are extremely versatile and useful. Rapid reaction of the isocyanate with a hydroxyl terminated oligomer leads to the formation of a urethane bond (-NH-CO-O-). Modifications of polyurethanes lead to the production of a wide range of products, namely elastomers, fibres, foams, adhesives and coatings, including powder coatings [1–4]. In recent years, there has been significant progress in the production of powder coatings due to numerous advantages such as their better properties, environmentally friendly application because they contain 100% solids, are VOC-free and do not require the use of in-can biocides. Furthermore, powder products generate very small amounts sewage or waste (below 10%), the powder discharged during application can be reused. Polyurethane (PU) powder coatings are based on blocked polyisocyanates (bPICs) and hydroxyl terminated resins. PU powder coatings have good properties such as very good elasticity, adhesion to metal surface, abrasion and scratch resistance and also excellent chemical as well as UV resistance [5–7]. In order to prevent reactions between -NCO and -OH groups during extrusion and storage of the powder coating, -NCO groups derived from

polyisocyanate (PIC) should be blocked. A blocked polyisocyanate (bPIC) is an adduct which contains a relatively weak bond formed by the reaction between the di- or polyisocyanate and a compound containing an active hydrogen atom. While the coating is curing at higher temperature the unblocking reaction takes place and the isocyanate regenerate. Then the regenerated di- or polyisocyanate (PIC) react with the resin containing hydroxyl functional groups, creating a urethane bond, which is thermally more stable. The general external blocking and deblocking reaction is shown in Fig. 1 [8,9]. The structure of polyisocyanate and the blocking agent has a significant impact on the unblocking temperature. The most widely chosen blocking agents are phenols, oximes, amides, imides, imidazoles, pyrazoles, 1,2,4-triazoles, hydroxamic acid esters, and active methylene compounds [10,11]. In thermally cured polyurethane coating the deblocking temperature of the bPIC is an important factor. If a deblocking temperature is below 160 °C then these bPICs can be used as a cross-linking agent for powder coatings suitable for painting heat-sensitive substrates e.g. MDF (medium density fibreboards), composites or wood.

In 1974 a blocked isocyanate prepolymer was used for the first time. In U.S. Patent 3 857 818 Frizelle et al. used methyl ethyl ketoxime (MEKO) as a blocking agent. According to this patent, in cases where

* Corresponding author.

E-mail address: barbpi@prz.edu.pl (B. Pilch-Pitera).

<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106402>

Received 4 March 2021; Received in revised form 26 May 2021; Accepted 21 June 2021

Available online 30 June 2021

0300-9440/© 2021 The Authors.

Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

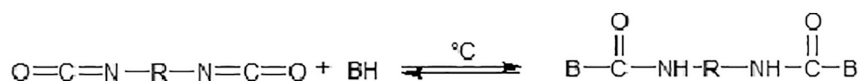


Fig. 1. The scheme of blocking/deblocking reaction of polyisocyanate.

keto-xime-blocked prepolymer is not a solid, the addition of amine is necessary. Hydroxyl-functional resin is used for PU powder coating composition in combination with keto-xime-blocked isocyanate prepolymer. Composition was cured for 15 min in 175–190 °C [12]. Shen et al. presented a series of water dispersible blocked polyisocyanates in which methyl ethyl ketoxime (MEKO) was also used as a blocking agent. The very popular ϵ -caprolactam was also used as a blocking agent. The authors also characterized the deblocking temperature using DSC and TG [13]. Sankar and Nasar described the deblocking mechanism of series *N*-methyl-aniline-blocked isocyanates based on monomeric diisocyanates such as MDI, TDI, IPDI, HMDI and their -NCO terminated polyurethane prepolymer [8,14]. Kothandaraman et al. used cyclohexanone oxime to block isophorone diisocyanate and toluene diisocyanate. It was found that the aromatic blocked polyisocyanate adduct decomposed at a lower temperature than the alicyclic one [15]. However, the use of aromatic diisocyanates is limited because of their tendency to yellowing when are exposed to light.

It is also worth mentioning the work of Gedan-Smolka et al., who presented the effect of various blocking agents on the deblocking temperature of blocked isocyanates. To this purpose, they used simultaneous thermal analysis and quadrupole mass spectrometry system (STA/QMS) and compared the results with DSC and temperature-dependent FTIR data to determine the deblocking temperature [16]. Recently blocked polyisocyanates as components for PU powder coatings were widely described in a review article by Farshchi et al. [17].

In order to effectively protect heat-sensitive substrates e.g. MDF, composites or wood, except to the lower curing temperature, which will protect the substrate from deformation, it is important that the coatings have high resistance to external factors, e.g. light, water, moisture.

The polyurethane powder coatings with increased hydrophobicity can be obtained in a reaction of blocked polyisocyanates with resins contained siloxane or fluorinealkyl segments [18,19].

Another way leading to obtain hydrophobic surface of cured polyurethane powder coatings consisted of the use of allophanate or biuret polyisocyanates with incorporated fluorinealkyl or siloxane chains [20–24]. However, the curing temperature of modified coatings disclosed in the patents was higher than 170 °C.

Our previous work has also been dedicated to the modification of polyisocyanates towards increasing their hydrophobicity [3,25,26]. The increase in PIC functionality was achieved due to the presence of biuret or allophanate groups, while the increase in hydrophobicity occurred as a result of incorporation of perfluorinated alcohols or hydroxyl functional polysiloxane into the polyisocyanate molecule. The obtained clear coatings were curing at 170 °C for 20 min.

The aim of this work was to develop a way of synthesis of new blocked polyisocyanates with lower deblocking temperature as a crosslinkers for hydrophobic thermosetting polyurethane powder clear coatings dedicated for MDF or wood. The increase in PIC functionality was achieved by using the mixture of glycerine and xylitol, for their synthesis while the increase in hydrophobicity was achieved by incorporating hydroxyl terminated polysiloxane into their structure. Additionally, acetone or butanone oxime was used as a blocking agent to decrease their deblocking temperature.

2. Experimental

2.1. Materials

Isophorone diisocyanate (IPDI) from Evonic Industries (Germany), dibutyltin dilaurate (DTB) from Sigma Aldrich (Switzerland) glycerine

from Chempur (Poland), polyethylene glycol (Mw = 300 g/mol) from POCH-Gliwice S.A. (Poland), α,ω -(hydroxyethyleneoxypropylene)polydimethylsiloxane (KF-6000), hydroxyl value: 120 mg KOH/g from Shin-Etsu (Japan), xylitol from J&K Scientific (China), blocking agent: acetone oxime (AO), methyl ethyl ketoxime (MEKO) from TCI (Japan). For powder coatings: polyester resin Sirales PE 6110 based on isophthalic acid and neopentyl glycol (acid value: 4–8 mg KOH/g, hydroxyl value: 30–45 mg KOH/g) was supplied by Sir Industriale (Italy), flow control agent Resiflow PV 88 was supplied by Worlèe Chemie GmbH (Germany), benzoin as degassing agent was purchased from Sigma Aldrich (Switzerland).

2.2. Synthesis of polyisocyanates

IPDI and dibutyltin dilaurate as a catalyst (0.1 wt% with respect to diisocyanate) were placed in a three-necked flask equipped with a reflux condenser, thermometer, glass stirrer, nitrogen inlet and dropping funnel. In the meantime, a mixture of glycerine and xylitol was prepared, the beaker with the mixture was placed on a magnetic stirrer at 90 °C in order to dissolve the sugar alcohol. After dissolving of xylitol, polyethylene glycol or KF-6000 was subsequently added to the mixture. Next, the successive mixture was introduced dropwise to diisocyanate in flask. The reaction mixture was then maintained at the temperature of 90 °C, stirred and refluxed for 1,5 h.

2.3. Blocking reaction

Acetone oxime or methyl ethyl ketoxime was added to obtained polyisocyanate in ratio -NCO to -OH 1:1. The synthesis was stirred for about 1 h at 110 °C. The reaction was monitored with the FT-IR. After the absorption of the -NCO group in the FT-IR spectrum had completely disappeared, the reaction was completed. The obtained blocked polyisocyanates were named according to the letters derived from the names of the substrates, e.g. IGKFX/AO means a bPIC made of IPDI, polyethylene glycol, KF-6000, xylitol and blocked with oxime acetone.

2.4. Preparing powder coating compositions and coatings

The polyurethane powder coating compositions consisted of a blocked polyisocyanate, polyester resin in the molar ratio of -NCO to -OH group equal to 1:1, degassing agents (1 wt%) and leveling agent (1 wt%). Prepared mixture was milled and extruded in a co-rotating twin screw mini extruder EHP 2 × 12 Slime from Zamak (Poland). Temperature distribution in the extruder was as follows: zone I-95 °C, zone II-110 °C, zone III-120 °C, adapter-125 °C. Screw rotational speed was 100 rpm. After extrusion, the mixture was cooled, pulverized and then sieved on a 100 μm sieve. The final powder coatings were applied by electrostatic gun PEM X-1 controlled by EPG Sprint X (CORONA) from Wagner (Switzerland) to previously prepared steel panels. The used voltage of an electrode was 30 kV. In the gun, the powder particles were transported from a tank using compressed air and electrified by the electrode located in a gun nozzle. Then the charged particles were moved to the grounded steel panels. The steel plates were first degreased with acetone and then immersed in 1.5% aqueous solution of ESKAPHOR Z 2000C with pH = 5.5 for 4 min in order to apply a phosphate-zirconium conversion coating. After removing from the solution, the plates were rinsed with distilled water and dried. The obtained coatings were named according to the name of the bPIC used as crosslinking agent, e.g. L-IGKFX/AO means a coating with IGKFX/AO.

3. Measurements

3.1. Characterization of blocked poliisocyanates

3.1.1. Gel permeation chromatography (GPC)

The GPC apparatus used was a Viscotec T60A equipped with a triple detector: RI, light scattering (LS) and viscosity (DV) detector. Tetrahydrofuran was used as an eluent. The flow rate of the eluent was 1 cm³/min. The separation was done using the PLgel MIXED-C and PLgel 100A columns. The interpretation of the results was based on the conventional calibration of columns with polystyrene standards.

3.1.2. FT-IR measurements

The IR spectra were taken by means of Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR spectrophotometer.

3.1.3. ¹NMR spectroscopy

The NMR spectra were recorded using Bruker Avance^{II} 500 MHz unit. Deuterated chloroform, CDCl₃ was used as a solvent. The values for chemical shifts are given in ppm.

3.2. Characterizations of powder compositions

3.2.1. Differential scanning calorimetry (DSC)

A Mettler Toledo type 822e differential scanning calorimeter with Stare System software was employed to analyze thermal properties of powder compositions. The samples (0.015 g) were placed in 40 μl standard aluminum crucibles. These were weighed to the nearest 0.00001 g and placed in the measuring chamber. The measurements were taken in the temperature range from -20 to 180 °C, in the atmosphere of nitrogen with the flow rate of 60 cm³/min. The heating rate was 10 °C/min.

3.2.2. Thermogravimetric analysis (TG)

Thermogravimetric analysis was performed using Mettler Toledo TGA/DSC thermobalance with the Star^e System software. The TG experiments were carried out in nitrogen from 25 to 600 °C, at heating rate of 10 °C/min. The measurement conditions were as follows: sample weight ~5 mg, gas flow 50 cm³/min, and 150 μl open alumina pan.

3.2.3. Dynamic mechanical analysis (DMA)

The dynamic mechanical analysis was performed using the DMA/SDTA861e apparatus from Mettler Toledo, in the tension mode at a constant frequency of 1 Hz, at a heating rate of 2 °C/min, with displacement amplitude of max. 10 μm and force amplitude reaching max. 0,1 N registering the Storage Modulus E', Loss Modulus E'' and the mechanical loss coefficient tan δ. The temperature range in which the analyzes were carried out was 45–190 °C, and the samples had a cuboidal shape of about 0,03 × 6,50 × 5,50 mm.

3.3. Characterizations of cured coatings

3.3.1. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

The samples were analyzed using a Thermo Electron Microlab 350 XPS/AES spectrometer. N non-monochromatic X-ray source (Al Kα) with an energy of 1486.6 eV and a power of 300 W was used. Measurements were carried out in the vacuum range 10⁻⁹–10⁻⁸ mbar. The measurement was carried out on thermally cured powder coatings on steel substrate. Steel plates with dimensions of 1 × 1 cm were used.

3.3.2. Polymerization test

Polymerization test was performed according to Qualicoat [27]. A swab of cotton wool was saturated with solvent. The solvent used was methylethylketone (MEK). Within 30 s, powder coating was rubbed lightly back and forth 30 times in each direction. After 30 min, the polymerization quality was assessed according to the following ratings:

1. The coating is very dull and quite soft
2. The coating is very dull and can be scratched with a finger-nail
3. Slight loss of gloss (less than 5 units)
4. No perceptible change. Cannot be scratched with a finger-nail

3.3.3. Viscosity

Viscosity of the uncured coating compositions was measured at 150 °C using a cone-plate CAP 2000+ viscometer (Brookfield, USA) equipped with a cone no. 4 (cone rotation speed in the range of 10–170 rpm was applied).

3.3.4. Flow test

According to the standard ISO 8130-11, recesses 6.5 mm deep were made in the test plates. A powder coating sample of 0.4 g was placed in the hollow. The test plates with the powder coating samples were placed in an oven at 140 °C, 150 °C or 160 °C for 20 min at an angle of 60° from the horizontal. After cooling, the flowability of the powder coating was determined. Flowability was determined as the distance between the bottom edge of the hollow and the farthest point to which the molten powder coating flowed.

3.3.5. Roughness

Roughness of cured powder coatings was performed with the use of a Mar Surf PSI profilometer according to PN-EN ISO 12085. The measuring needle was placed on the cured coating and the profilometer was leveled. The device automatically carried out the measurement, which consisted in moving the measuring needle along the surface of the coating. Measurements were made in several places of the coating. The values characterizing roughness were obtained by means of the R_a parameter (arithmetic mean of the roughness profile deviated from the base line) and R_z parameter (arithmetic mean of the 5 highest profile hills decreased by the arithmetic mean of the 5 lowest profile depths).

3.3.6. Gloss

The gloss of the cured powder coatings was measured according to PN-EN ISO 2813 with the use of micro- TRI-gloss tester (BYK-Gardner GmbH) at angles of 20, 60 and 85°.

3.3.7. Adhesion to steel

Coatings were assessed for their surface adhesion by means of cross-cut test in accordance with PN-EN ISO 2409. The coatings were incised into the substrate with a multi-cut tool equipped with six cutters with the spacing of 2 mm, manufactured by Byk Gardner. The surface of incision network was examined with naked eye and classified on 0–5 six-point scale. The best surface adhesion was in the case of coatings classified with 0 score, whose incision edges were completely smooth, and the worst adhesion was marked with 5, in this case the damaged surface of the incision network exceeded 65%.

3.3.8. Hardness

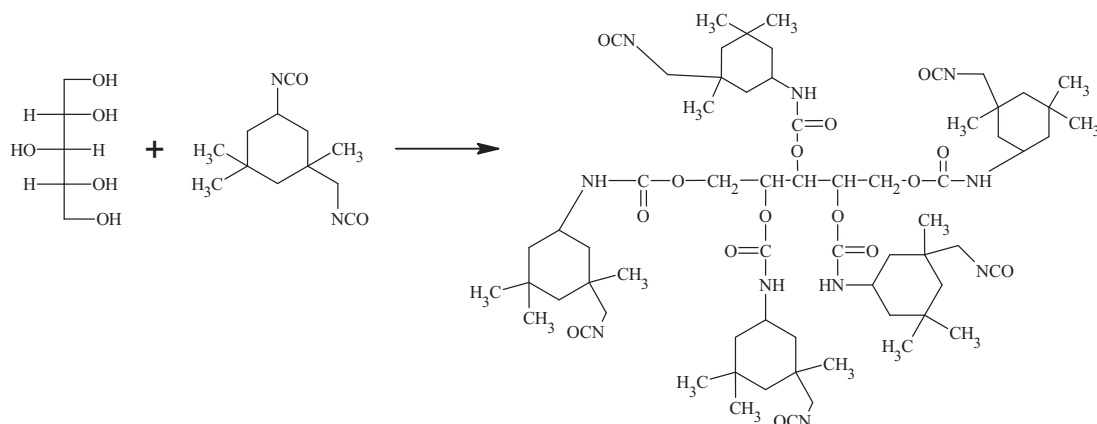
Relative hardness of the cured powder coatings was studied using König Pendulum tester (BYK-Gardner GmbH), in accordance with PN – EN ISO 1522:2008. Relative hardness value was determined as the ratio of the damping time of an oscillating pendulum supported on the coating surface to the time noted for pendulum supported on a glass plate.

3.3.9. Scratch resistance

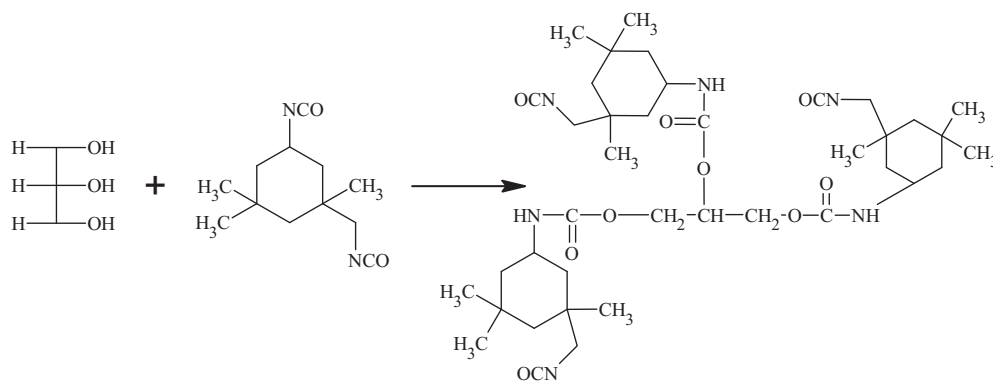
The scratch resistance was determined using Clemen Tester from Elcometer in accordance with EN ISO 1518. The sample was placed on the test panel with the cured coating upwards. A tool with no load applied, was placed on the coating, and the test panel was moved outwards, at the speed of 30 mm/s. Scratch resistance is defined as the lowest load applied to the tool, at which a scratch appears on the cured coating.

Table 1
Qualitative/quantitative composition of the blocked polyisocyanates.

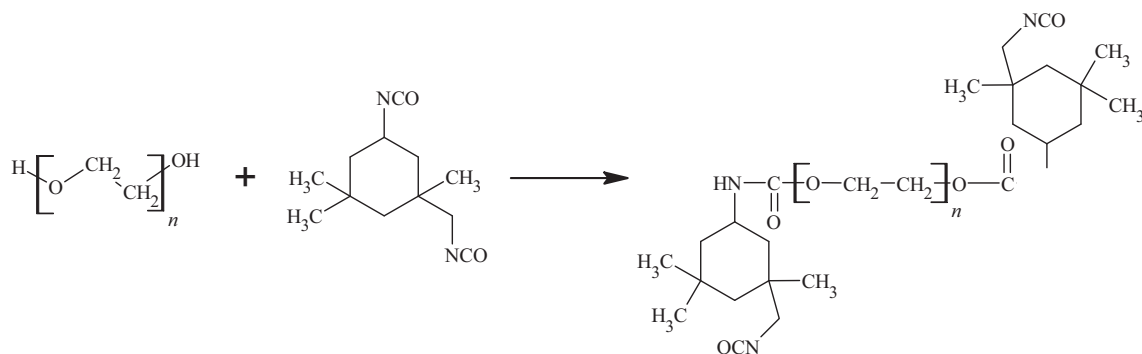
Symbol of bPIC	IPDI [mol]	Glycerine [mol]	KF6000 [mol]	Propylene glycol 300 [mol]	Xylitol [mol]	MEKO [mol]	AO [mol]	Symbol of coating
IGG/MEKO	0,25	0,0767		0,01		0,28		L-IGG/MEKO
IGGX/MEKO	0,25	0,0667		0,01	0,0059	0,28		L-IGGX/MEKO
IGKF/MEKO	0,25	0,0767	0,01			0,31		L-IGKF/MEKO
IGKFX/MEKO	0,25	0,0667	0,01		0,0059	0,29		L-IGKFX/MEKO
IGG/AO	0,25	0,0767		0,01			0,29	L-IGG/AO
IGGX/AO	0,25	0,0667		0,01	0,0059		0,28	L-IGGX/AO
IGKF/AO	0,25	0,0767	0,01				0,27	L-IGKF/AO
IGKFX/AO	0,25	0,0667	0,01		0,0059		0,32	L-IGKFX/AO



b. Reaction of IPDI with glycerine

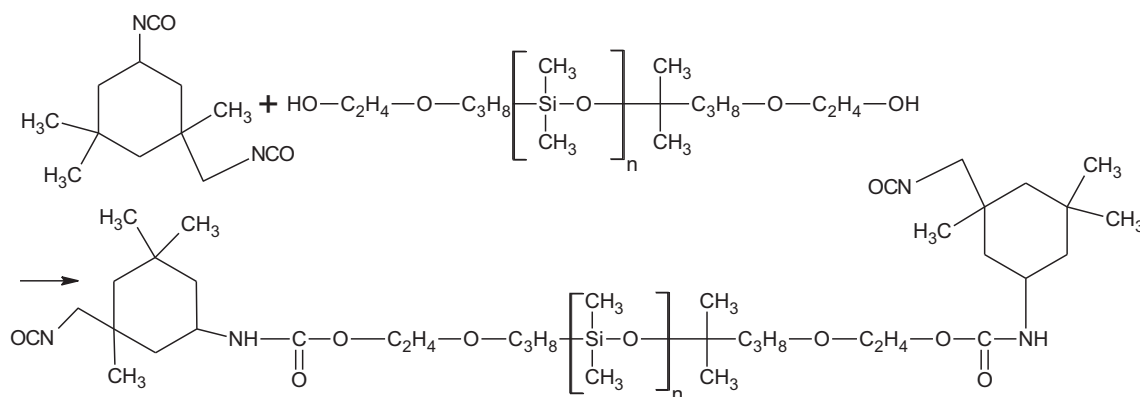


c. Reaction of IPDI with polyethylene glycol

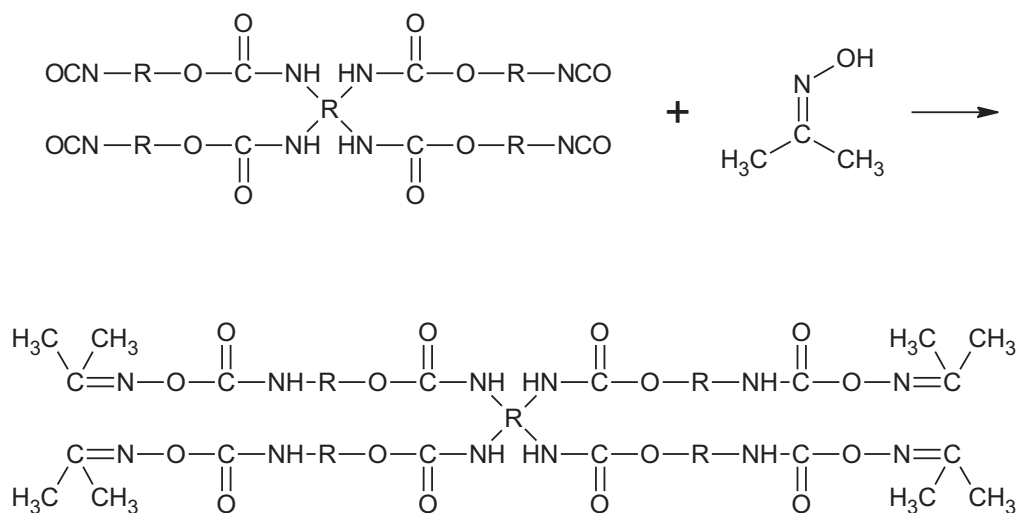


d. Reaction of IPDI with polysiloxane KF 6000

Fig. 2. The reaction scheme of the synthesis of blocked polyisocyanates.



Stage 2: The blocking reaction of PIC using acetone oxime



where -R is mixture of polyisocyanate (a,b,c,d) obtained in the first step of synthesis.

Fig. 2. (continued).

3.3.10. Water contact angle

Water contact angle (CA) was determined according to the standard EN 828:2000 using optical goniometer OCA15 EC (DataPhysics), containing a digital camera.

4. Results and discussion

Alicyclic diisocyanate (IPDI) was used to obtain bPIC, because the produced coatings have less tendency to yellowing (Table 1). Successively, xylitol was chosen as components to branch the polyisocyanate structure, which was easily soluble in glycerine. As a result of using glycerine as a solvent, the use of another solvent such as acetone, MEK or DMSO could be avoided. These solvents would be difficult to evaporate due to the high viscosity of the PIC mixture. On the other hand, glycerine was reacted with IPDI to form a polyisocyanate. Xylitol was also chosen as an easily available ingredient derived from renewable sources. Polyethylene glycol with $M_w = 300$ g/mol provide suitable flexibility to the PIC. Polysiloxane KF-6000 were also incorporated into the PIC structure in order to increase the flexibility of the coating and additionally to make the coatings hydrophobic. The polysiloxane KF-6000

modifier was linear structure and contained hydroxyethyleneoxypropylene groups at the ends of the chain. These groups are more reactive than the silanol ones [3], which made it possible to incorporate the modifier into the polyisocyanate chain relatively easier. MECO and AO oximes were selected as the blocking agents because they deblock at low temperature. The deblocking temperature of these compounds has a decisive influence on the curing conditions of powder coatings. Azoles also have low deblocking temperatures and could potentially be used in this study. However azole compounds (imidazole, 3,4-dimethylpyrazole, 1,2,4-triazole) investigated in our previous works [28–31] were more toxicity.

The synthesis of blocked polyisocyanates consisted of 2 steps (Fig. 2). In the first step, a double excess of -NCO groups over -OH groups were used. With the reaction of -NCO and -OH groups, the viscosity of the reaction mixture in the flask was increased during the synthesis. In order to check the progress of the reaction during the synthesis, isocyanate groups were determined at 20-minute intervals using the acidimetric method. The first reaction step was carried out until half of the isocyanate groups (19–20%) were reacted. The branched PIC with higher functionality was obtained. For the second step two oximes (acetone

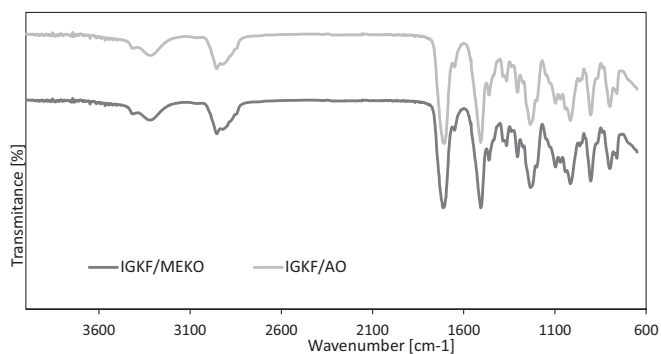


Fig. 3. IR spectra of blocked polyisocyanates.

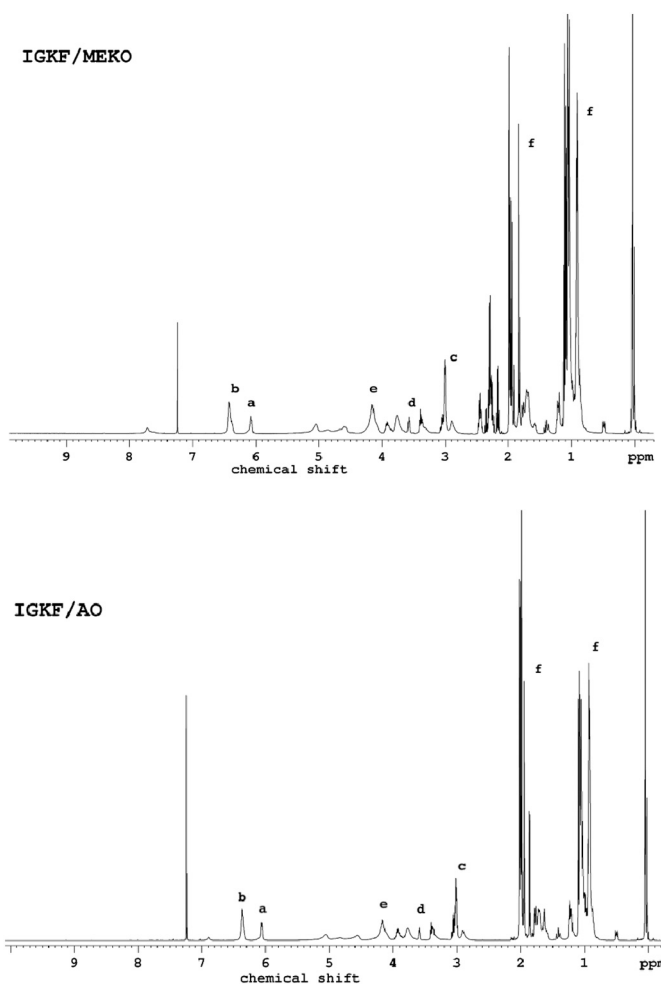


Fig. 4. ^1H NMR spectra of blocked polyisocyanates.

oxime or methyl ethyl ketoxime) were selected, because they have relatively low deblocking temperatures. The amount of oxime for further reaction was calculated from the percentage of isocyanate groups. In the second step, it was important to increase the reaction temperature due to the increasing viscosity of the mixture related to the reaction of isocyanate groups. It was also important to prevent the uncontrolled temperature increase during the reaction so that the unblocking reaction would not start. In addition, hydroxyl groups derived from oximes, easily react with -NCO groups and form a stable urethane bond at ambient temperature. Obtained bPICs were white solids and they can be easily powdered and used as a crosslinking agent in polyurethane

Table 2

Distribution of molecular weight of blocked polyisocyanates.

Symbol Of bPIC	Molecular weight				Molecular weight distribution \bar{D}
	\bar{M}_n [Da]	\bar{M}_w [Da]	\bar{M}_z [Da]	\bar{M}_p [Da]	
IGG/MEKO	1128	2444	4131	544	2,17
IGGX/MEKO	1058	2157	3671	1509	2,04
IGKF/MEKO	1062	1866	2861	1507	1,75
IGKFX/MEKO	980	1865	3000	1568	1,90
IGG/AO	1078	2245	3693	1472	2,08
IGGX/AO	985	1861	3001	1436	1,88
IGKF/AO	1100	2134	3362	1520	1,94
IGKFX/AO	923	1700	2711	480	1,84

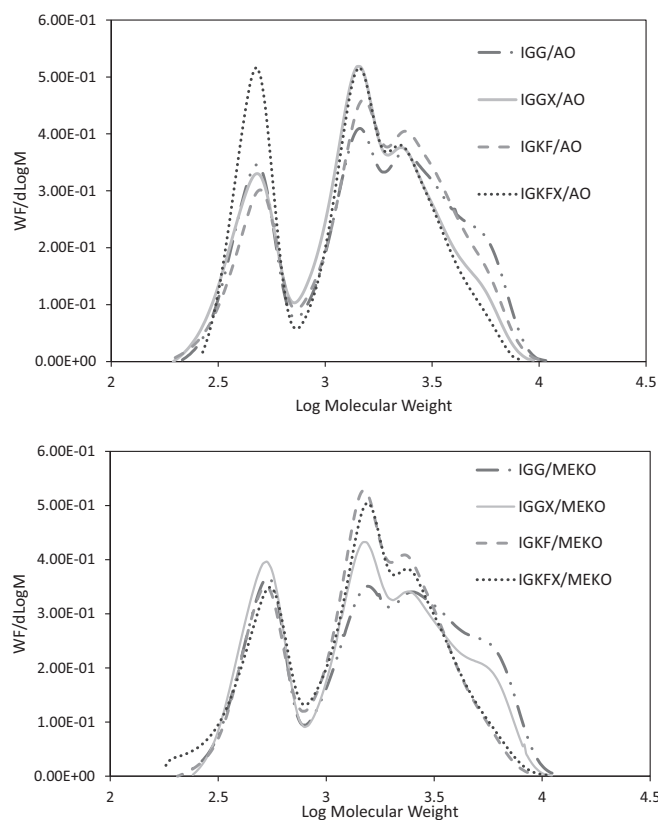


Fig. 5. GPC chromatograms for blocked polyisocyanates.

powder clear coatings.

The structure of the obtained blocked PICs was confirmed using FTIR. The spectra are shown in Fig. 3. FTIR spectra of all blocked PICs showed no absorption in the range of 2250–2270 cm^{-1} from asymmetric C–N stretching vibration in -NCO group of diisocyanate. The absence of this signal indicates complete blocking of -NCO groups derived from polyisocyanate (PIC) by the blocking agent MEKO or AO. Both spectra are substantially identical and show urethane -NH stretching absorption at 3330 cm^{-1} , urethane -NH bending absorption at 1521 cm^{-1} and valence vibrations of carbonyl groups C=O at 1700 cm^{-1} . Si-O-Si formation of polysiloxane absorbs at the range of 1020 and 1100 cm^{-1} , while Si-CH₃ at 1220 cm^{-1} and at 800 cm^{-1} .

In order to further confirm the structure of the new blocked polyisocyanates, ^1H NMR (Figs. 4 and 5) analysis was performed. The signals at 6,1 and at 6,4 ppm (assigned at "a" and "b") were characteristic for urethane group protons formed by reaction of polysiloxane KF-6000 or glycerin with NCO groups of IPDI. The occurrence of double signals

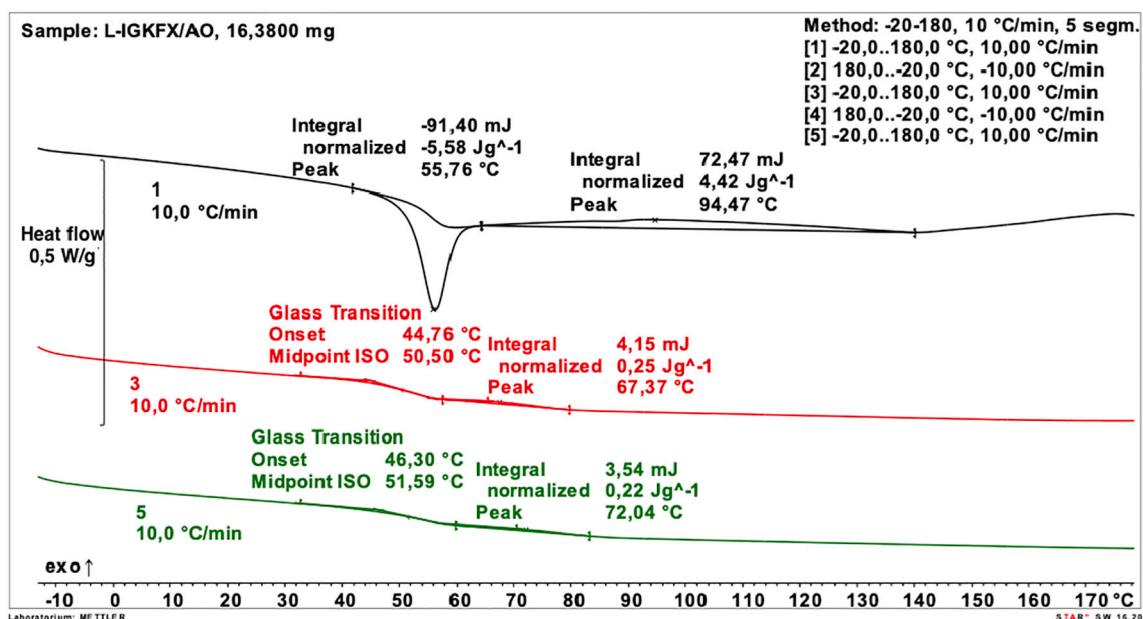


Fig. 6. DSC curves of L-IGKFX/AO sample.

originating from urethane groups results from the fact that they can be formed by both the primary (at 6,4 ppm) and the secondary (at 6,1 ppm) isocyanate group present in IPDI [32]. Hydrogen atoms of the methylene group adjacent to the urethane bond formed by the primary NCO group of IPDI are seen at 2.9–3.1 ppm (assigned at “c”). The signal at 3.6–3.77 ppm (assigned at “d”) came from proton at a cycloaliphatic carbon adjacent to a urethane bond formed by the secondary NCO group of IPDI. In the case of our study, on the basis of NMR spectrum of blocked PIC, was unable to determine which NCO group of IPDI reacted first. From the data in the literature, it appears that the secondary cycloaliphatic isocyanate groups have higher reactivity when using DBTL catalyst. The isocyanatomethyl primary group, due to its neighborhood of the methyl group, the cyclohexane ring and the β -situated methyl substituent is effectively covered [32,33].

At 4.20 ppm the signals (assigned at “e”) from the CH₂ groups of polysiloxane or glycerine which were neighbors to urethane bonds were

present. Signals of the methyl and methylene groups of IPDI were found within the range of 0.9–1.9 ppm (assigned at “f”). The absence of signals from the hydrogen atoms of the hydroxyl group of oximes at 9.3 ppm (AO) and 9.0 ppm (MEKO) indicates that the reaction between oximes and -NCO groups has occurred.

The molecular weight distribution (MWD) of the synthesized bPICs was analyzed using gel permeation chromatography (GPC). The resulting molecular weights and polydispersity index are included in the Table 2. The composition of the obtained blocked polyisocyanates is more complicated than it follows from the assumed stoichiometry. Fig. 5 shows that bPICs have a similar molecular weight distribution. The expected products were obtained as a mixture of oligomers with gradually increasing molecular weights. Polyisocyanates blocked with methyl ethyl ketoxime characterized by higher molecular weights. The values for molecular weights of individual components of polyisocyanates are lower than shown by the results of theoretical calculations. This is

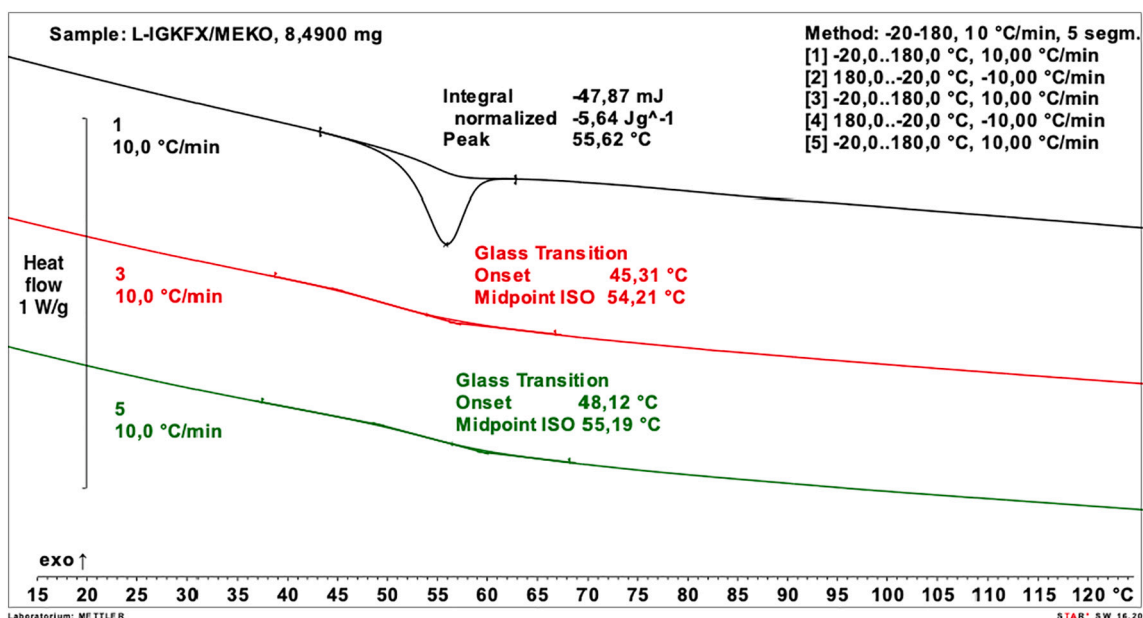


Fig. 7. DSC curves of L-IGKFX/MEKO sample.

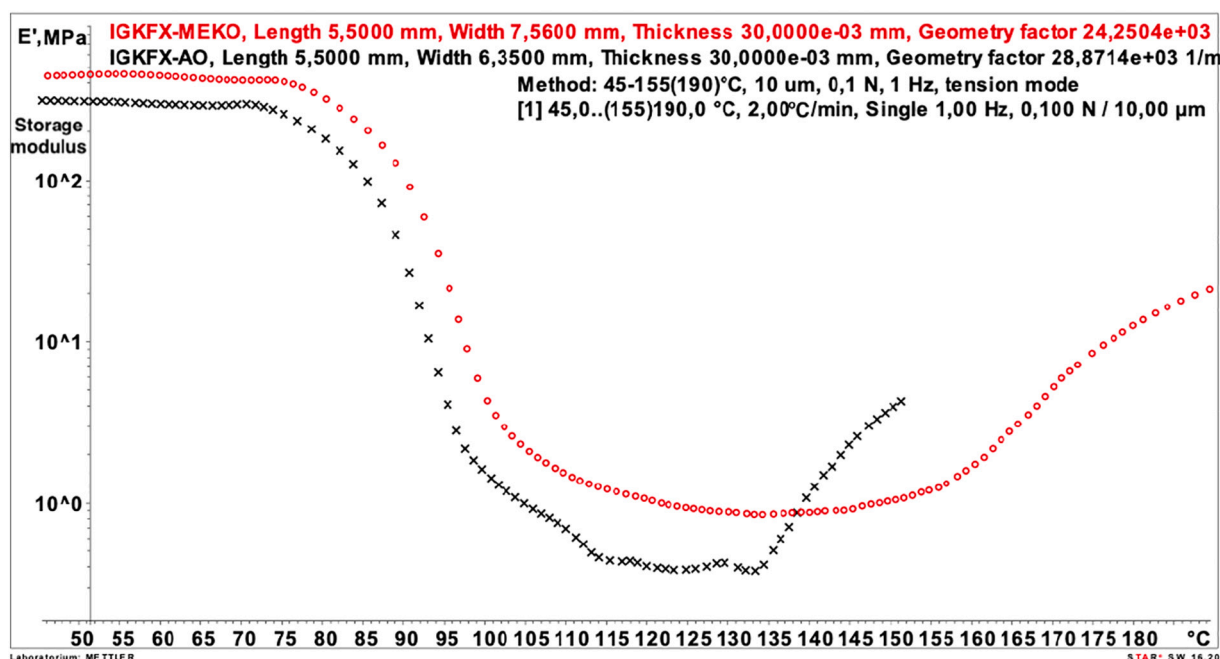


Fig. 8. DMA curves of L-IGKFX/MEKO and L-IGKFX/AO samples.

caused by the calibration of chromatography columns using polystyrene standards.

A commercially available polyester resin containing hydroxyl groups (Sirales PE 6110) was used in combination with synthesized crosslinking agents (bPICs) to prepare the polyurethane powder clear coatings compositions. Furthermore, in order to obtain a coating with good properties, additives specific to powder coatings were used, that is: Resiflow PV 88 to improved leveling, and benzoin to eliminated gas bubbles. Homogenization of all coating components occurred during the extrusion process. The new modified blocked polyisocyanate did not show any negative effect on the extrusion and curing process and the storage stability of the polyurethane powder clear coatings. The thermal behavior of the powder coatings composition has been studied by TG and DSC. The DSC analysis was performed in 5 cycles at -20 to 180 °C (Figs. 6–7). A broad exothermic signal is visible in the first heating cycle characteristic for the coating crosslinking process. This signal is overlapped by the endothermic one responsible for deblocking of PIC. The first cycle shows an endothermic signal in the range of 45 – 65 °C responsible for the melting of the powder composition components. The 3rd and 5th cycles were performed to evaluate in the glass transition temperatures changes. A difference below 2 °C between the glass transition temperatures in subsequent cycles suggests that the coating was completely crosslinked. The L-IGKFX/MEKO sample has higher glass transition temperatures in the 3rd and 5th cycles compared to L-IGKFX/AO. The higher T_g value of the L-IGKFX/MEKO sample may be result from the cross-linking process at a higher temperature. The higher cross-linking temperature, the lower melt viscosity, and the easier contact of functional groups, resulting in the higher cross-linking density [33]. With the increase of cross-linking density, the coating becomes stiffened, and the T_g increases. Taking into account analyses of DSC thermograms, the temperature for homogenization of powder coatings during extrusion was selected, so that it was higher than the temperature in which the area of glass transition state ends for specific components, and lower than the temperature in which deblocking of polyisocyanate begins.

In order to examine the curing behavior of obtained powder formulations, an dynamic mechanical analysis (DMA) was performed. Information on the crosslink density of the final powder coating can be determined from the storage modulus E' in the rubbery plateau. The crosslinking density can be calculated using Eq. (1):

$$\nu = \frac{E'_r}{3RT_r} \quad (1)$$

In this equation ν is the concentration of elastically effective chains (mol/m^3), E'_r is the storage modulus at the rubbery plateau (MPa), R is the gas constant ($8.314 \text{ J}/\text{mol}\cdot\text{K}$) and T_r is the temperature at which E'_r is measured. The DMA curves of L-IGKFX/MEKO and L-IGKFX/AO samples were presented on Fig. 8. Sample L-IGKFX has higher E'_r (2.35 MPa) than sample L-IGKFX/AO which has E'_r (1.12 MPa). Using Eq. (1) the crosslinking densities can be calculated using $T_r = 398 \text{ K}$. The crosslinking density obviously is higher for L-IGKFX/MEKO ($236.73 \text{ mol}/\text{m}^3$) than for L-IGKFX/AO ($112.86 \text{ mol}/\text{m}^3$). The higher value of crosslinking density indicates that a denser polymer network was formed. The crosslinking density of the coatings obtained in this work was higher than conventional polyurethane coatings cured at 200 °C reported in the literature [34,35]. In addition, the higher crosslinking density of the coating was confirmed by the higher T_g temperature for the L-IGKFX/MEKO samples. T_g was determined from the storage modulus and for the L-IGKFX/MEKO sample was 68.07 °C and for the L-IGKFX/AO sample was 64.21 °C. It can be concluded that network formation during curing occurs much slower and to lesser extent in the L-IGKFX/AO than in the L-IGKFX/MEKO sample.

The cured coatings show three main stages of degradation (Fig. 9). The first stage is related to release of blocking agent (AO or MEKO) and occurs in the range of 140 – 230 °C. This range is characteristic of oxime release as shown in other works [2,13,36]. However, the release temperature of the oxime depends on the chemical structure of the polyisocyanate. At this stage the temperature of maximum mass loss (T_{max}) of L-IGKFX/AO and L-IGKFX/MEKO was 198.52 and 207.05 °C. Therefore, it can be concluded that the acetone oxime was released from coating at the lower temperature. The weight loss at this stage of L-IGKFX/AO was 6.28% and of L-IGKFX/MEKO was 7.28% . These values are slightly higher than the theoretical content of oximes in the powder coating composition (the theoretical content of AO in L-IGKFX/AO is $4.72 \text{ wt}\%$ and MEKO in L-IGKFX/MEKO is $6.67 \text{ wt}\%$), which indicates that at this stage, in addition to the oximes, moisture evaporated. Degradations of urethane bonds can be observed in the second stage in the temperature range of 280 – 360 °C. The last stage takes place above 400 °C and is related to the degradation of the polyester resin and

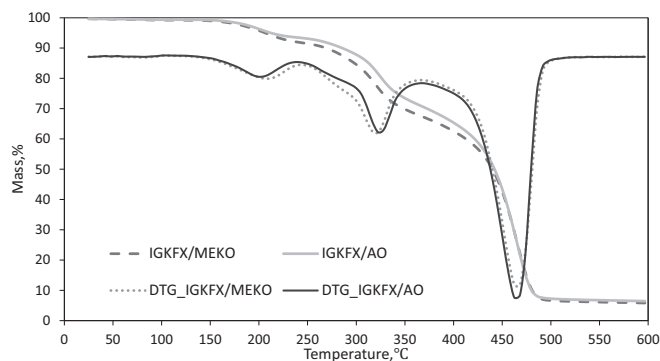


Fig. 9. TG and DTG curves of L-IGKFX/AO and L-IGKFX/MEKO samples.

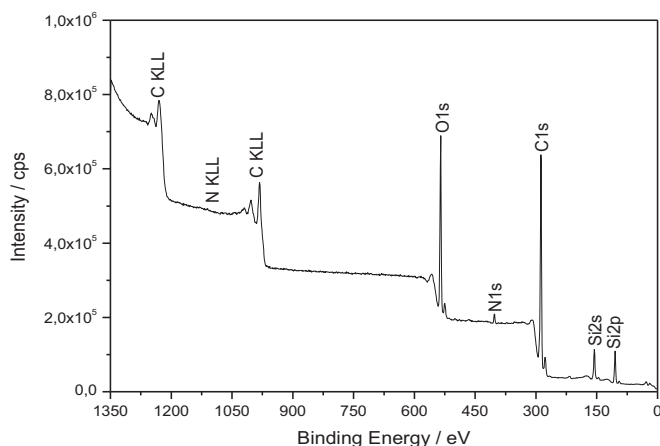


Fig. 10. XPS spectrum recorded at the surface of L-IGKFX/AO.

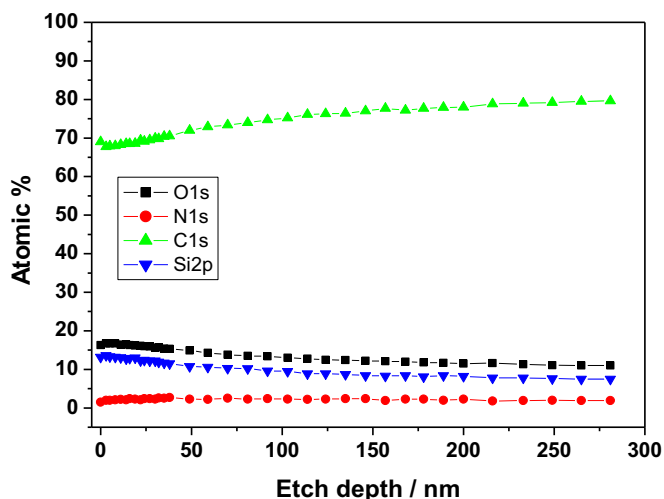


Fig. 11. Relationship between the concentration of specific atoms and the depth of the analysis for L-IGKFX/AO coating.

polysiloxane KF-6000. Fig. 9 also shows the DTG curve (the first derivative of the TG), which represents the rate of material mass change during heating and is used for easier reading of mass changes in the form of peaks for more accurate interpretation.

Using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) the chemical composition of the coating surface was investigated. The coating surface

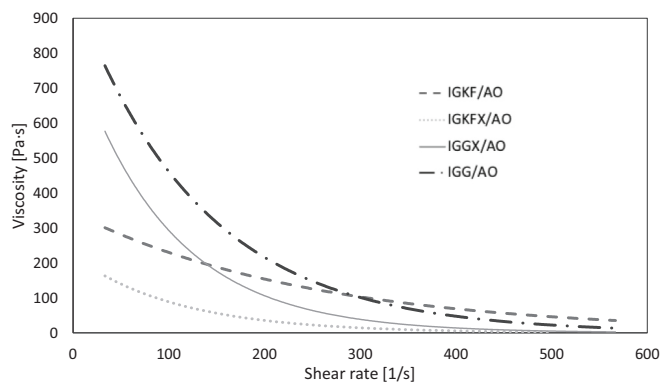


Fig. 12. The viscosity curves as a function of shear rate at 150 °C.

includes atoms derived from the polyurethane structure (N, O, C), as well as silicon atoms derived from the polysiloxane KF-6000 (Fig. 10). The test was performed on the surface of the coating at a distance of 300 nm in depth. As the distance of measurement was reduced, an increased concentration of silicon atoms on the coating surface was observed. The increase in content was observed at a distance of 75 nm. From this distance to 0 nm a 5% increase in Si atoms content was noticed. The silicon content of the L-IGKFX/AO coating according to stoichiometric calculations is 0.7%, while XPS analysis indicates that the content of atoms near the surface at a distance of 0.5 nm is 12% (Fig. 11). This fact indicates the migration of the polysiloxane chain segments towards the surface. This observation fully confirmed our earlier findings concerning on polyurethane powder coatings modified using polysiloxane containing silanol groups [3]. The reason of this migration is greater hydrophobicity of CH_3 groups present in polysiloxane, which leads to thermodynamic incompatibility with polyurethane segments and increase in interfacial energy. A decrease in interfacial energy is a result of the migration of polysiloxane segments towards the surface. The higher the concentration of the polysiloxane on the surface, the surface more shows silicone-like features. However, this migration is inhibited by the presence of covalent urethane bonds at the ends of the polysiloxane chains.

The polymerization test was performed to confirm that the coating is fully cured at a particular temperature. The curing temperature of powder coatings was selected based on TG analysis. For both of the used blocking agents, this deblocking process begins at 140 °C. The sprayed coatings on steel plates were first placed in an oven at 140 °C for 20 min. One hour after curing, a test was conducted on the coatings. After 30 double rubs using MEK, all coatings were damaged. After curing in an oven at 150 °C for 20 min., only coatings containing MEKO-blocked polyisocyanate were damaged after 30 double rubs using MEK. The coatings containing AO-blocked polyisocyanate showed very good MEK resistance and the surface of coating didn't change. Coating assessment was performed 30 min after the test. It was found that the coatings containing acetone oxime fully crosslinked at 150 °C, while the coatings containing methyl ethyl ketoxime need to be cured at a higher temperature. Therefore, the coatings were placed at 160 °C for 20 min and then the polymerization test was repeated. Higher curing temperature resulted in fully crosslinked coatings containing MEKO-blocked polyisocyanates. Performance tests such as roughness, gloss, scratch resistance, hardness, adhesion to the steel and water contact angle were performed on the fully crosslinked coatings. The properties of the powder coatings are shown in the Table 4.

The surface of the coating containing KF-6000 was smooth with no visible damage, but coatings containing polyethylene glycol exhibited poorer properties, and had visible coating defects. The coating defects were due to the inferior flowability of the powder coatings, which was confirmed by a flowability test and by conducting viscosity measurements of the obtained powder coatings. The recorded viscosity curves of

Table 3

Flowability at curing temperature of powder coatings containing MEKO (160 °C) and AO (150 °C).

Symbol of coatings	L-IGG/MEKO	L-IGGX/MEKO	L-IGKF/MEKO	L-IGKFX/MEKO	L-IGG/AO	L-IGGX/AO	L-IGKF/AO	L-IGKFX/AO
Curing temperature [°C]	160				150			
Distance [mm]	38	33	52	66	22	15	40	36

Table 4

Specifications of the coatings properties.

Symbol of coating		L-IGG/MEKO	L-IGGX/MEKO	L-IGKF/MEKO	L-IGKFX/MEKO	L-IGG/AO	L-IGGX/AO	L-IGKF/AO	L-IGKFX/AO
Roughness	Ra	2.19	0.81	0.43	0.33	3.18	1.38	0.22	0.28
PN-EN ISO 12085	Rz	8.29	3.18	2.21	1.55	11.26	5.32	1.23	1.23
Gloss for the angle of 60°	GU	47.50	87.31	90.52	93.57	39.47	61.75	101.5	94.7
PN-EN ISO 2813									
Adhesion to the steel surface	0-best	0	0	0	0	0	0	0	0
PN-EN ISO 2409	5-worst								
Hardness	–	0.25	0.85	0.88	0.93	0.3	0.9	0.96	0.95
PN – EN ISO 1522									
Scratch resistance	g	400	400	450	500	400	450	500	500
PN-EN ISO 1518									
Water contact angle	deg	85.5	93.6	97.8	94.9	89.5	91.5	96.2	98.3
EN 828									

powder compositions (as a function of shear rate at 150 °C) show higher viscosity values for coatings containing polyethylene glycol (Fig. 12). An increase in viscosity is an undesirable because it has a negative effect on the leveling of coatings and complicates manufacturing process. The increase in viscosity is due to the structure of the synthesized cross-linking agents incorporated into the powder compositions. The incorporation of KF-6000 flexible chain into the structure of polyisocyanate (PIC) allowed to obtain more flexible structures, which contribute to decrease of the viscosity of powder compositions. Presented in Fig. 12 results are for compositions containing polyisocyanate blocking with acetone oxime, since the results for bPIC with MEKO were analogous. However, these results were not plotted together with the AO bPIC, because these samples were characterized by a higher viscosity and measurements in the same geometry using a No. 4 cone were not possible. Viscosity measurements of MEKO bPIC were made in a different geometry using a No. 5 cone.

Additional confirmation for the increase in viscosity is the results of the flow test. The test results are shown in Table 3. Flowability is defined as the distance between the bottom edge of the hollow and the furthest point to which the molten powder composition flowed. This distance is smaller for coatings containing polyethylene glycol than for coatings containing KF-6000. This result also confirms the higher viscosity of the powder compositions containing polyethylene glycol, so coatings made from them have visible defects on the coating due to poor leveling. Coating defects have contributed to an increase in coating roughness and a decrease in gloss. The samples of coatings containing polyethylene glycol (IGG/MEKO, IGGX/MEKO, IGG/AO, IGGX/AO) exhibited lower gloss values measured at 60° in comparison to those with KF-6000 (IGKF/MEKO, IGKFX/MEKO, IGKF/AO, IGKFX/AO). It is concluded that the low gloss values are caused by the higher roughness of the coatings.

In order to provide good protection for the substrate against external environment and to ensure good decorative properties, it is necessary to provide proper adhesion of the coating to the substrate. On a scale of 0–5 (best to worst), the tested coatings showed an adhesion level in the range of 0. This confirms good adhesion of the coating to the substrate and good cross-linking of the coating during the curing process. The relative hardness of the tested coatings was very good. Only the IGG/MEKO and IGG/AO samples, which had the highest coating defects, are characterized by low hardness values. All coatings show good scratch resistance, but coatings containing crosslinking agent modified with KF-6000 exhibit higher scratch resistance than coatings crosslinked polyisocyanate based on polyethylene glycol. The value of Si–O bond

energy (452 kJ/mol) in polysiloxane structure, is higher than polyethylene glycol molecules bond energy (C–O bond energy: 358 kJ/mol, C–C: 347 kJ/mol). The higher energy bonds are more difficult to break, which contributes to increased scratch resistance in compositions containing a crosslinking agent with polysiloxane.

Also the use of polysiloxane KF 6000 for the synthesis of crosslinking agents has contributed to an increase in the water contact angle of powder coatings. The increase in the contact angle for water indicates an increase in water resistance of the coating. Hydrophobic coatings enable better protection of the substrate against moisture, easier removal of pollutants from the coat's surface, which allows to extend the life of the protected object. Also in comparison with our previous work, powder coatings crosslinked using ϵ -caprolactam blocked biuret polyisocyanates modified poly(dimethylsiloxane) contained silanol groups, achieved lower values of water contact angle [3]. However, powder coatings crosslinked fluorinated polyol modified ϵ -caprolactam blocked biuret polyisocyanate, characterized higher values of water contact angle [25]. In both cases, polyisocyanates and modifiers with a different chemical structure were used, which resulted in the differences in the obtained values of the contact angle of the powder coatings. In addition, cross-linking agents available on the market, e.g. IPDI trimer called Z4470 from Covestro, after blocking, they can be used for low-temperature powder coatings, however this compound does not contain a polysiloxane modifier, so the hydrophobicity and scratch resistance of the cured coatings, will be on a similar level to the polysiloxane-free samples synthesized in this work.

5. Conclusion

As a result of this research, a method of synthesis crosslinking agents for polyurethane powder coatings was developed. The use of raw materials from renewable sources, such as glycerol and xylitol, for this synthesis contributed to obtaining a product with appropriate branching, ensuring good coating properties. It gives a possibility to replace petroleum-derived feedstocks. Based on the DSC, TG and DTG analyses, the deblocking temperature, the manufacturing and hardening conditions of the coatings were determined. The formation of the high crosslinked structure of the coatings during curing was confirmed by DMA method. The beginning of the deblocking of PICs determined by TG method and the cross-linking process of the coating were experimentally confirmed in laboratory conditions. The investigated coatings were completely cross-linked at 150° or 160 °C depending on used blocking agent. Such cross-linking temperature of the coatings is

adequate to protect materials with low thermal resistance, such as MDF or wood, without damaging their structure. Moreover, the obtained coatings were characterized by good performance properties: high hydrophobicity, gloss and scratch resistance. These features are very important in protecting the surface of the material against environmental factors such as moisture or mechanical damage. The use of the developed powder coatings can also be extended to other types of materials with low thermal resistance, such as plastics and composites. They can also be used to protect metals, e.g., steel or aluminum, where the so-called high temperature systems were used, gaining economic benefits in the form of lower energy consumption.

CRedit authorship contribution statement

All authors have seen and approved the final version of the manuscript being submitted.

They warrant that the article is the authors' original work, hasn't received prior publication and isn't under consideration for publication elsewhere.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

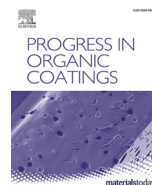
Acknowledgements

This work was supported by the Podkarpackie Centre for Innovation (PCI) in Rzeszów under grant no. F3-22, contract no. 23/PRZ/1/DG/PCI/2019.

The author would like to thank Evonic Degussa G.m.b.H, Worlée-Chemie G.m.b.H, Shin-Etsu Silicones Co. Ltd. and Sir Industriale S. p. A. for sending free samples of raw materials.

References

- X. Tassel, D. Barbry, L. Tighzert, A new blocking agent of isocyanates, *Eur. Polym. J.* 36 (2000) 1745–1751, [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(99\)00271-2](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(99)00271-2).
- D.A. Wicks, Z.W. Wicks, Blocked isocyanates III: part A. Mechanisms and chemistry, *Prog. Org. Coat.* 36 (1999) 148–172, [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(99\)00042-9](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(99)00042-9).
- B. Pilch-Pitera, Polyurethane powder coatings containing polysiloxane, *Prog. Org. Coat.* 77 (2014) 1653–1662, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.05.021>.
- E. Spyrou, H.J. Metternich, R. Franke, Isophorone diisocyanate in blocking agent free polyurethane powder coating hardeners: analysis, selectivity, quantumchemical calculations, *Prog. Org. Coat.* 48 (2003) 201–206, [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(03\)00104-8](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(03)00104-8).
- B. Pilch-Pitera, D. Czachor, K. Kowalczyk, E. Pavlova, J. Wojturski, Ł. Floreżak, Ł. Byczyński, Conductive polyurethane-based powder clear coatings modified with carbon nanotubes, *Prog. Org. Coat.* 137 (2019), 105367, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105367>.
- E. Spyrou, *Powder Coatings Chemistry and Technology*, Vincentz Network GmbH, Hannover, 2012.
- D. Schütz, E. Riedl, R. Romirer, K. Hartmann, O. Sack, A multi-method approach to quality control illustrated on the industrial powder coating process, *Chem. Eng. Res. Des.* 139 (2018) 136–143, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.09.033>.
- G. Sankar, A. Sultan Nasar, Effect of isocyanate structure on deblocking and cure reaction of N-methylaniline-blocked diisocyanates and polyisocyanates, *Eur. Polym. J.* 45 (2009) 911–922, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.11.025>.
- D.A. Wicks, Z.W. Wicks, Blocked isocyanates III: part B: uses and applications of blocked isocyanates, *Prog. Org. Coat.* 41 (2001) 1–83, [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(00\)00164-8](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(00)00164-8).
- Zeno W. Wicks Jr., Frank N. Jones, S. Peter Pappas, Douglas A. Wicks, *Organic Coatings: Science and Technology*, Third edition, Wiley, New York, 2007.
- Introduction to polyurethane chemistry, in: *Polyurethanes*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2014, pp. 105–126, <https://doi.org/10.1002/9781118901274.ch3>.
- G. Frizelle, Blocked polyurethane powder coating compositions, U.S. Patent 3 857 818, 1974.
- T. Shen, D. Zhou, L. Liang, J. Zheng, Y. Lan, M. Lu, Synthesis and characterization of reactive blocked-isocyanate coupling agents from methyl ethyl ketoxime, ethyl cellosolve/ε-caprolactam blocked aromatic and aliphatic diisocyanates, *J. Appl. Polym. Sci.* 122 (2011) 748–757, <https://doi.org/10.1002/app.33862>.
- G. Sankar, A.S. Nasar, Amine-blocked polyisocyanates. I. Synthesis of novel N-methylaniline-blocked polyisocyanates and deblocking studies using hot-stage fourier transform infrared spectroscopy, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 45 (2007) 1557–1570, <https://doi.org/10.1002/pola.21924>.
- H. Kothandaraman, R. Thangavel, Cyclohexanone oxime-blocked polyisocyanates, *J. Appl. Polym. Sci.* 47 (1993) 1791–1796, <https://doi.org/10.1002/app.1993.070471009>.
- M. Gedan-Smolka, L. HaËuËler, D. Fischer, Thermal deblocking of masked low molecular isocyanates I. Aliphatic isocyanates, *Thermochim. Acta* (2000) 11.
- N. Farshchi, M. Gedan-Smolka, Polyurethane powder coatings: a review of composition and characterization, *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (2020) 15121–15132, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02320>.
- W. Wu, Q. Zhu, F. Qing, C.C. Han, Water repellency on a fluorine-containing polyurethane surface: toward understanding the surface self-cleaning effect, *Langmuir*. 25 (2009) 17–20, <https://doi.org/10.1021/la803089y>.
- L.-F. Wang, Experimental and theoretical characterization of the morphologies in fluorinated polyurethanes, *Polymer*. 48 (2007) 894–900, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.11.063>.
- P.E. Yeske, E.P. Squiler, W.E. Slack, US 5,574,122, 1996.
- P.E. Yeske, E.P. Squiler, W.E. Slack, US 5,541,281, 1996.
- W.E. Slack, E.P. Squiler, P.E. Yeske, US 5,646,227, 1997.
- P.E. Yeske, W.E. Slack, E.P. Squiler, US 5,747,629, 1998.
- A. Lockhart, C.L. Kinney, J. Garrett, EP 1,919,974 B1, 2008.
- B. Pilch-Pitera, Ł. Byczyński, B. Myśliwiec, Study on the synthesis of new blocked polyisocyanates as crosslinking agents for hydrophobic polyurethane powder clear coatings, *Prog. Org. Coat.* 113 (2017) 82–89, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.08.011>.
- B. Pilch-Pitera, Blocked polyisocyanates containing monofunctional polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) as crosslinking agents for polyurethane powder coatings, *Prog. Org. Coat.* 76 (2013) 33–41, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.08.008>.
- QUALICOAT, *Specifications for a Quality Label for Liquid and Powder Organic Coatings on Aluminium for Architectural Applications*, 15th edition, 2017.
- B. Pilch-Pitera, Surface properties of polyurethane powder lacquers modified with polysiloxane-methacrylic core-shell nanoparticles, *J. Appl. Polym. Sci.* 123 (2012) 807–814, <https://doi.org/10.1002/app.34506>.
- B. Pilch-Pitera, Examination of the enzyme resistance of polyurethane powder coatings, *J. Polym. Environ.* 21 (2013) 215–223, <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0519-1>.
- B. Pilch-Pitera, Polyurethane powder coatings crosslinked with allophanate structures containing polyisocyanates, *J. Appl. Polym. Sci.* (2010), <https://doi.org/10.1002/app.31895>. NA-NA.
- B. Pilch-Pitera, Blocked polyisocyanates containing fluorine atoms as crosslinking agents for polyurethane powder coatings, *J. Appl. Polym. Sci.* 124 (2012) 3302–3311, <https://doi.org/10.1002/app.35198>.
- A. Prabhakar, D.K. Chattopadhyay, B. Jagadeesh, K.V.S.N. Raju, Structural investigations of polypropylene glycol (PPG) and isophorone diisocyanate (IPDI)-based polyurethane prepolymer by 1D and 2D NMR spectroscopy, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 43 (2005) 1196–1209, <https://doi.org/10.1002/pola.20583>.
- R.J.C. Carbas, E.A.S. Marques, L.F.M. da Silva, A.M. Lopes, Effect of cure temperature on the glass transition temperature and mechanical properties of epoxy adhesives, *J. Adhes.* 90 (2014) 104–119, <https://doi.org/10.1080/00218464.2013.779559>.
- B.A.J. Noordover, A. Heise, P. Malanowski, D. Senatore, M. Mak, L. Molhoek, R. Duchateau, C.E. Koning, R.A.T.M. van Benthem, Biobased step-growth polymers in powder coating applications, *Prog. Org. Coat.* 65 (2009) 187–196, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.11.001>.
- H.P. Higginbottom, G.R. Bowers, J.S. Grande, L.W. Hill, Structure/property studies of MF-cured powder coatings, *Prog. Org. Coat.* 20 (1992) 301–323, [https://doi.org/10.1016/0033-0655\(92\)80021-N](https://doi.org/10.1016/0033-0655(92)80021-N).
- U. Röckrath, K. Brockkötter, T. Frey, U. Poth, G. Wigger, Investigation of the crosslinking mechanism of etch-resistant clearcoats, *Prog. Org. Coat.* 32 (1997) 173–182, [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(97\)00067-2](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(97)00067-2).



Polyurethane powder coatings with low curing temperature: Research on the effect of chemical structure of crosslinking agent on the properties of coatings

Dominika Czachor-Jadacka^{a,*}, Barbara Pilch-Pitera^a, Maciej Kisiel^b, Jomin Thomas^c

^a Faculty of Chemistry, Department of Polymers and Biopolymers, Rzeszow University of Technology, ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, Poland

^b Faculty of Chemistry, Department of Industrial and Materials Chemistry, Rzeszow University of Technology, ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, Poland

^c School of Polymer Science and Polymer Engineering, University of Akron, Akron, OH 44325, United States

ARTICLE INFO

Keywords:

Powder coatings
Low-temperature curing
blocked polyisocyanates

ABSTRACT

This research presents the effect of the chemical structure of new crosslinking agent on the properties of powder coatings. A method of synthesis of blocked polyisocyanates and the formation of powder coatings with low curing temperature are presented. In the synthesis of blocked polyisocyanates (bPIC) TDI, glycerine, xylitol, polyethylene glycol, polysiloxane KF-6000 and butanone oxime were used. By using FT-IR, the chemical structure of the obtained blocked polyisocyanates was confirmed. The thermal behavior and the deblocking process were investigated by means of TGA, DSC and DMA. Performance tests were performed on the obtained coatings to assess their hardness, adhesion to steel, roughness, gloss, scratch resistance, and water contact angle. An accelerated weathering test was also conducted to examine the coatings' resistance to weather conditions (UV radiation, water).

1. Introduction

The current trend is towards sustainability in the chemical industry. Sustainability can be achieved, for example, by replacing petroleum-based substances with substances from renewable sources, as well as adapting efficient paint manufacturing methods to reduce energy consumption [1–4]. In the area of powder coatings, this approach involves developing new resins and crosslinking agents to achieve lower curing temperatures. Low-temperature cure products use less energy and therefore create a smaller carbon footprint. Also important is the research and development of new products that will be produced in a less energy-consuming process, that is, the process of synthesizing a compound will take less time [5–7].

PU coatings are based on hydroxyl-terminated resins and blocked polyisocyanates (bPIC). Polyurethane (PU) powder coatings are known for good adhesion to metal substrates, abrasion, scratch resistance and superior chemical and UV resistance [8–10].

Fig. 1 shows a basic schematic of the powder coating manufacturing process. The first step in generating a powder coating composition is to combine the basic ingredients (i.e., resin and crosslinking agent) in the correct ratio. Popular thermosetting powder coatings are based on

epoxy, polyester, polyurethane, or acrylic resins. The powder coating composition also includes pigments, fillers, and additives (such as a flow agent and degassing agent). The raw materials are then pre-mixed and then extruded. During extrusion, the resin components are melted and combined with all other dry components. The extrudate is cooled and then ground. The finely ground powder is then sorted through a sieve with the appropriate mesh diameter to produce a powder suitable for spray application. The most common application method is the electrostatic corona technique, in which powder particles are charged and deposited on a grounded conductive substrate. The final step involves the thermal curing in special ovens [11,12].

The type and structure of both the isocyanate and the polyol determine the course of the PU formation reaction, as well as their final properties and applications. Study shows that aromatic diisocyanates have high rate of reaction as compared to aliphatic and cycloaliphatic diisocyanates [13]. Polyisocyanate components in a crosslinking agent can easily react with moisture or other molecules and are usually blocked by blocking agents containing active hydrogen, making it into a blocked polyisocyanate (bPIC) crosslinker. In this way, reactions between -NCO and -OH groups during the extrusion processes can be avoided, and the obtained powders show good storage stability [14].

* Corresponding author.

E-mail address: d440@stud.prz.edu.pl (D. Czachor-Jadacka).

<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107662>

Received 17 March 2023; Received in revised form 18 April 2023; Accepted 2 May 2023

Available online 20 May 2023

0300-9440/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

During the manufacture of powder coatings, these blocking agents are usually detached from the bPIC at high temperatures. The deblocking reaction is the main requirement for starting the curing reaction. The lower the deblocking temperature of the blocked polyisocyanates, the crosslinking process of the coating will start at a lower temperature. However, in the case of powder coatings, lowering the deblocking temperature of the bPIC can result in uncontrolled crosslinking of the composition during processing, particularly during extrusion, resulting in poor quality coatings. In addition, sometimes the deblocking of the bPIC can already occur at room temperature, which can lead to uncontrolled reaction with the resin and loss of stability of the powder coating during storage. The lower the deblocking temperature of the bPIC, the faster the process can occur.

The first application of a blocked isocyanate prepolymer dates to 1974. Methyl ethyl ketoxime (MEKO) was used by Frizelle et al. as a blocking agent in U.S. Patent 3 857 818. This patent states that the addition of amine is required when the ketoxime-blocked prepolymer is not a solid. For PU powder coating composition, hydroxyl-functional resin was combined with ketoxime-blocked isocyanate prepolymer. PU formulation was cured in 175–190 °C for 15–30 min [15]. In another research, Gedan-Smolka et al. presented thermal deblocking of low molecular weight isocyanates using FTIR. Study showed that hexamethylene diisocyanate (HDI) has lower deblocking temperatures than IPDI when used with the same blocking agent [16]. Farshchi et al. presented a literature review on polyurethane powder coatings. The review includes a detailed description of powder compositions and their characteristics [17]. Sankar and Nasar described the unblocking mechanism of several isocyanates based on monomeric diisocyanates, such as MDI, TDI, IPDI, HMDI and blocked with *N*-methylaniline. The study results indicated that aromatic isocyanates deblock more easily than aliphatic isocyanates. Moreover, adducts of polyisocyanates had a higher deblocking rate compared to monomeric diisocyanates [18]. Li et al. presented a study in which they analyzed the relationship between the melting point and the deblocking behaviors of the blocked polyisocyanates. The study used toluene-2,4-diisocyanate trimer grafted with different mass ratios of methoxypolyethylene glycol (MPEG) and blocked with MEKO. The obtained compounds had different melting points. The study was carried out using FTIR spectroscopy, DSC, scanning electron microscopy and TG analysis. The results indicate that the deblocking temperature decreases as the melting point increases. In addition, polyacrylic resins cured with blocked polyisocyanates with low melting points show improved properties compared to those with high melting points. Improvement of these properties may help achieve lower curing temperatures in coating technologies [19].

In the case of powder coatings, the glass transition and melting point should be as high as possible, because otherwise when the melting point is close to the ambient temperature, the powder particles may stick together and form agglomerates [20]. This process can be prevented by

storing the powder under refrigeration; however, this requires the consumption of additional energy.

As reported in the literature, the use of aromatic diisocyanates leads to bPICs that unlock at lower temps and can provide T_g and melting point at the appropriate level due to the stiffening effect of the aromatic ring [21]. However, coatings based on aromatic diisocyanates have weaker resistance to light, which is observed as yellowing and loss of gloss of the coating [22]. For this reason, coatings based on aromatic diisocyanates are used indoors. Light resistance can be increased by appropriate chemical modification, e.g. by adding additives such as a benzotriazole-based UV absorbers (Tinuvin P or Tinuvin 900), a hindered amine light stabilizer (Tinuvin 292) or a phenolic antioxidant (Irganox 1010) [23]. However, there are reports that UV stabilizers are washed out by water and contribute to environmental pollution [24]. The coating can be protected from the effects of light by applying an external protective layer, i.e. a top coat with greater resistance to light [25]. The Soucek group has investigated that the introduction of an inorganic polysiloxane component into the sol-gel polyurethane coatings increases their weather resistance [26]. The method of increasing the weather resistance proposed by Soucek through the chemical introduction of inorganic polysiloxane is safe for the environment, because it does not lead to leaching of the modifier, as is the case with the addition of UV absorbers, HALS (hindered amine lights stabilizers) or antioxidants. For this reason, as part of this work, an attempt was made to modify TDI-based powder coatings by incorporating polysiloxane into their structure to increase weather resistance.

The aim of this work was to investigate the impact of the structure of new blocked polyisocyanates modified by inorganic polysiloxane on the process of deblocking, cross-linking and on selected coating properties: visual, mechanical, thermal, and weathering resistance. New blocked polyisocyanates were synthesized on the basis of TDI and IPDI, and additionally chemically modified by incorporating KF-6000 polysiloxane into their structure. Specially designed structure of crosslinking agents provides lower curing temperature and by adding KF-6000 hydrophobicity has been increased. A raw material from renewable sources was carried out, i.e. xylitol to increase the functionality of the PIC and as a hydroxyl component instead of petrochemical alcohol. The chemical incorporation of modifier into bPIC prevents it from entering to the environment. The synthesized bPICs were used to produce a powder clear coating based on polyester resin Siraless 6110. The study presents the effect of isocyanate reactivity on the synthesis process and deblocking temperature of bPIC as well as on cross-linking density of the cured coatings. Polarized optical microscopy (POM), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) were applied to study the deblocking process and thermal behavior. Dynamic mechanical analysis (DMA) was used to determine the viscoelastic properties and crosslinking density of the coatings. Then, an accelerated weather test was conducted to compare weathering resistance between

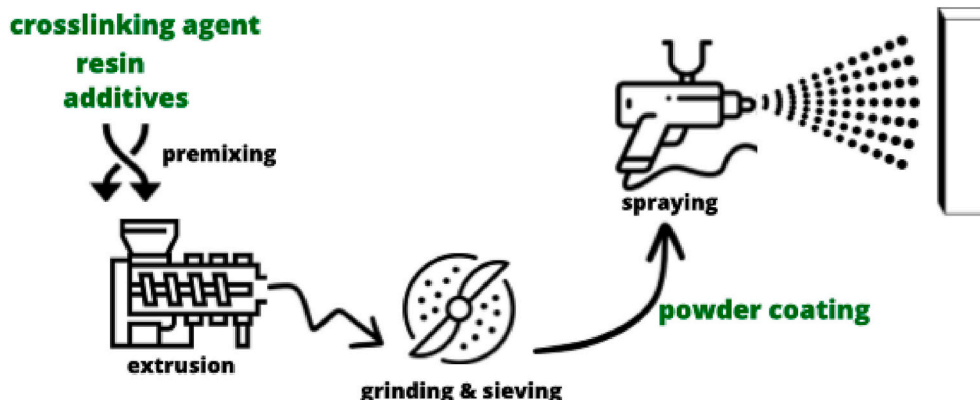


Fig. 1. Basic scheme of powder coating process.

TDI and IPDI-based coatings, so a white pigment was added to the formulation to better evaluate the color change. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was employed to monitor the chemical structure of the coatings after weathering. A spectrophotometer and glossmeter were used to measure the color and gloss retention of the coatings.

2. Experimental

2.1. Materials

Toluene 2,4-diisocyanate (TDI) was supplied from Aldrich Chemistry (Germany), glycerine was purchased from Chempur (Poland), polyethylene glycol ($M_w = 300$ g/mol) was obtained from POCH-Gliwice S. A. (Poland), α,ω -(hydroxyethyleneoxypropylene)polydimethylsiloxane (KF-6000, hydroxyl value: 120 mg KOH/g) was supplied from Shin-Etsu (Japan), xylitol for purchased from J&K Scientific (China), blocking agent (methyl ethyl ketoxime -MEKO) was supplied from TCI Japan.

For powder coatings, polyester resin Sirales PE 6110 based on isophthalic acid and neopentyl glycol (acid value: 4–8 mg KOH/g, hydroxyl value: 30–45 mg KOH/g) was supplied by Sir Industriale (Italy), titanium dioxide Kronos 2310 was purchased from Krahn Chemie GmbH (Germany), flow control agent Resiflow PV 88 was supplied by Worlèe Chemie GmbH (Germany) and benzoin as degassing agent was purchased from Sigma Aldrich (Switzerland).

2.2. Synthesis of blocked polyisocyanates

The synthesis of the blocked polyisocyanate was carried out according to the same steps as described in our previous article [27]. The reaction was carried out at a lower temperature, in the range of 70–80 °C, stirred and refluxed for 90 min. The end step was to block PIC, and methyl ethyl ketoxime was used for this process. Methyl ethyl ketoxime was added to obtain polyisocyanate in molar ratio -NCO to -OH 1:1. The mixture was stirred for about 30 min at 95 °C. Reactions were conducted under N₂ atmosphere. The reaction progress was monitored using FT-IR technique and acidimetric method. The typical dibutylamine method was employed. Excess of unreacted dibutylamine was titrated with aqueous HCl against bromophenol blue. The reaction was considered completed when the -NCO group's absorption at 2260 cm⁻¹ in the FT-IR spectrum totally disappeared. The obtained blocked polyisocyanates were named according to the letters derived from the names of the substrates, e.g. TGKFX/MEKO means a bPIC made of TDI, polyethylene glycol, KF-6000, xylitol and blocked with methyl ethyl ketoxime.

2.3. Preparing powder coating compositions and coatings

The formulations of the polyurethane powder coatings included a blocked polyisocyanate, a polyester resin with a molar ratio of 1:1 between the -NCO and -OH groups, degassing agents (1 wt%), and leveling agents (1 wt%). An EHP 2 × 12 Sline co-rotating twin screw mini extruder from Zamak (Poland) was used to mix and extrude the prepared mixture. Temperature distribution in the extruder was as follows: zone I-90 °C, zone II-100 °C, zone III-105 °C, adapter-105 °C. The rotating speed of the screw was kept at 100 rpm. The mixture was cooled after extrusion, ground, and then sieved on a 100 µm sieve. The final powder coatings were applied by electrostatic gun PEM X-1 controlled by EPG Sprint X (CORONA) from Wagner (Switzerland) to previously prepared steel panels. Compressed air was used to transfer the powder particles into the gun from a tank, where they were then electrified by an electrode. The charged particles were then transferred to the steel panels that were grounded. In order to apply a phosphate-zirconium conversion coating, the steel plates were first degreased with acetone and then submerged for 4 min in a 1.5 % aqueous solution of ESKAPHOR Z 2000C with a pH of 5.5. The plates were removed out of the solution, washed

with distilled water, and dried. The resulting coatings were given names based on the type of bPIC that was used as the crosslinking agent, for example, L-TGKFX/MEKO indicates a coating that contains TGKFX/MEKO.

3. Measurements

3.1. Characterization of blocked polyisocyanates

A Nicolet 6700 FT-IR spectrophotometer from Thermo Scientific was used to record the IR spectra.

Microscopic imagings were carried out with the use of a Lab40 Opta-Tech Microscope equipped with a MI20 digital camera and a Linkam LTS420 heating stage. Imaging was made within the temperature range of 25–200 °C, with an alternating heating rate ranging from 2 to 5 °C per minute depending on the intensity of the observed processes. Measurements were made in transmitted light mode with magnifications of 50 and 100×.

3.2. Characterizations of powder coatings

Differential scanning calorimetry with using the Mettler Toledo type 822e differential scanning calorimeter with Star^e System software was employed to analyze thermal properties of powder compositions. The samples (0.015 g) were placed in 40 µl standard aluminum crucibles. These were weighed to the nearest 0.00001 g and placed in the measuring chamber. The measurements were taken in the temperature range from –20 to 180 °C, in the atmosphere of nitrogen with the flow rate of 60 cm³/min. The heating rate was 10 °C/min.

By using a Mettler Toledo TGA/DSC thermobalance and the Stare System software, thermogravimetric analysis was carried out. The TGA tests were carried out in nitrogen at a heating rate of 10 °C/min from 25 to 600 °C. Sample weight of 5 mg, gas flow of 50 cm³/min and a 150 l open alumina pan were the measurement settings.

Dynamic mechanical analysis (DMA) was performed using the DMA/SDTA861e apparatus from Mettler Toledo, in the tension mode at a constant frequency of 1 Hz, at a heating rate of 2 °C/min, with displacement amplitude of max. 10 µm and force amplitude reaching max. 0,1 N registering the Storage Modulus E', Loss Modulus E'' and the mechanical loss coefficient tan δ. The temperature range in which the analyses were carried out was 45–190 °C, and the samples had a cuboidal shape of about 0,03 × 6,50 × 5,50 mm.

For flowability tests, the test panels had 6.5 mm-deep recesses in accordance with ISO 8130-11. The hollow was filled with a 0.4 g sample of powder coating. The test plates containing the powder coating samples were positioned 60° off from the horizontal and heated to 140–150–160 °C for 20 min. The flowability of the powder coating was assessed after cooling. The distance between the bottom border of the hollow and the furthest point the molten powder coating flowed was used to measure flowability.

Polymerization tests were done in accordance with Qualicoat [27]. A swab of cotton wool was saturated with methylethylketone (MEK) solvent. The powder coating was softly rubbed 30 times in each direction in a 30-second period. After 30 min, the polymerization quality was assessed according to the following ratings:

1. The coating is very dull and quite soft.
2. The coating is very dull and can be scratched with a finger-nail.
3. Slight loss of gloss (less than 5 units).
4. No perceptible change. Cannot be scratched with a finger-nail.

The viscosity of the powder compositions was measured at 100 °C using a cone-plate CAP 2000+ viscometer (Brookfield, USA) equipped with a cone no. 5 according to PN-EN ISO 2884-1. A cone rotation speed in the range of 10–170 rpm was applied.

A Mar Surf PSI profilometer was used to measure the roughness of

cured powder coatings in accordance with PN-EN ISO 12085. The profilometer was leveled when the measuring needle was placed on the cured coating. The measurement, which involved moving the measuring needle along the coating's surface, was completed automatically by the instrument. On the coating, measurements were taken in a number of places. The values characterizing roughness were obtained by means of the R_a parameter (arithmetic mean of the roughness profile deviated from the base line) and R_z parameter (arithmetic mean of the 5 highest profile hills decreased by the arithmetic mean of the 5 lowest profile depths).

With the use of a micro-TRI-gloss tester (BYK-Gardner GmbH), the gloss of the cured powder coatings was evaluated in accordance with PN-EN ISO 2813 at 20, 60 and 85° angles.

According to PN-EN ISO 2409, the coatings' surface adherence was evaluated by a cross-cut test. Using a multi-cut tool made by Byk Gardner that has six cutters spaced 2 mm apart, the coatings were incised into the substrate. With the naked eye, the incision network's surface was inspected and assessed on a scale of 0 to 5. The coatings with a score of 0 had the best surface adherence because their incision edges were fully smooth, while those with a score of 5 had the worst adhesion since more than 65 % of the incision network's surface was damaged.

According to PN - EN ISO 1522:2008, a König Pendulum tester (BYK-Gardner GmbH) was used to measure the relative hardness of the cured powder coatings. The ratio of the damping time of an oscillating pendulum supported on the coated surface to the time noted for pendulum supported on a glass plate was used to calculate the relative hardness value.

According to EN ISO 1518, the scratch resistance was assessed using the Clemen Tester from Elcometer. The sample was placed on the test panel with the cured coating upwards. A tool with no load applied was placed on the coating, and the test panel was moved outwards, at the speed of 30 mm/s. The smallest load at which a scratch appears on the hardened coating is the scratch resistance.

Using an optical goniometer with a built-in digital camera, the water contact angle (CA) was measured in accordance with the EN 828:2000 standard.

Coated panels were exposed to the accelerated weather test in a Xenon Test Chamber (Xentest 2200) by TestAn (Poland). In this test, a series of powder coatings with an additive of 30 % titanium dioxide Kronos 2310 were prepared. Samples were tested according to a procedure described in PN-EN ISO 16474-2 Method A. Panels were rotated on a weekly basis. All samples were tested for a total of 1000 h. Gloss and color change measurements were taken before and after the chamber test. The high-quality spectrophotometer NS8000 (TestAn, Poland) was used to quantify the color change (ΔE) observed on the coatings after test according to the standards PN-ISO 7724-1 and PN-ISO-7724-2. Color was characterized by CIE coordinates in the color space 1979 (L^* , a^* , b^*). The horizontal axes a^* and b^* are perpendicular to each other, and their intersection is a point of achromatic color. The vertical L^* axis describes the brightness level of the color and ranges from 0 to 100. The a^* and b^* coordinates can be negative.

4. Results and discussion

4.1. Synthesis and characterization of blocked polyisocyanates

A series of branched blocked polyisocyanates were synthesized and characterized. In the study an aromatic diisocyanate - toluene diisocyanate (TDI) was used instead of the commonly used, more expensive cycloaliphatic IPDI. TDI is a clear, pale-yellow liquid with a sharp, pungent odor, which is insoluble in water and miscible with most common organic solvents. TDI has been broadly applied in the manufacture of polyurethanes because it is a highly reactive, bifunctional aromatic isocyanate. To compare the effect of crosslinking agents on the properties of powder coatings for producing blocked polyisocyanates, the same compounds and methodology were used as in our previous

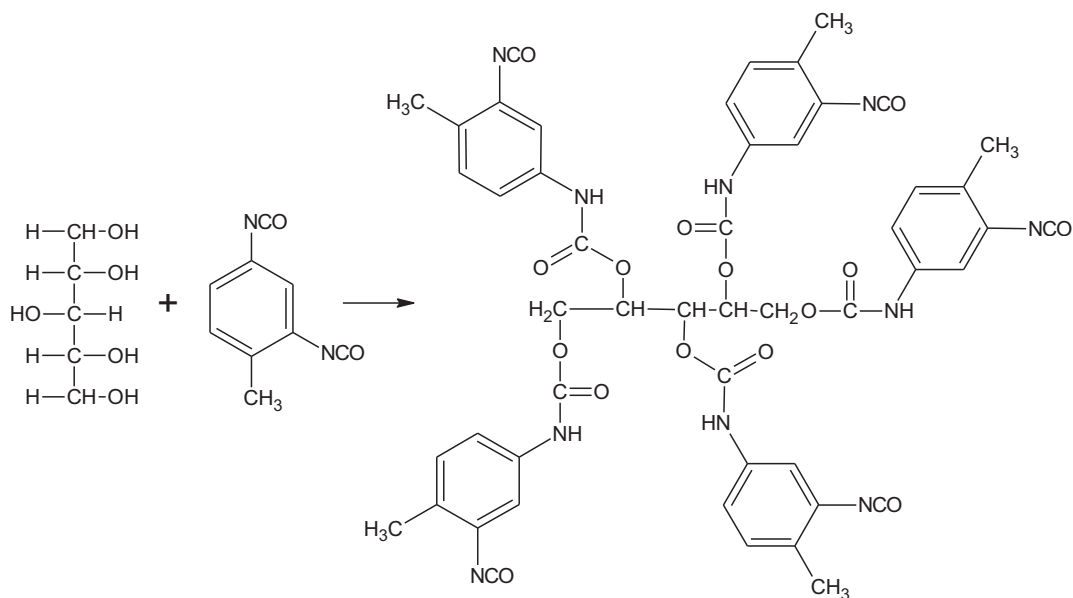
studies. Xylitol, glycerol and polyethylene glycol with $M_w = 300$ g/mol were used as the hydroxyl components containing the -OH group necessary to form the urethane bond. During the synthesis with TDI, the viscosity increased very quickly, but also as with syntheses with IPDI, it was decided not to add solvent. In the synthesis of crosslinking agents for powder coatings, it is important that the final product is a solid. Additionally, xylitol was selected as a readily available component generated from renewable sources. Polyethylene glycol with $M_w = 300$ g/mol provides the PIC with adequate flexibility. Polysiloxane KF-6000 was also included into the PIC structure in order to enhance the coating's flexibility and create the coatings hydrophobic. The polysiloxane KF-6000 modifier was linear structure and contained hydroxyethyleneoxypropylene groups at the ends of the chain. These groups are more reactive than the silanol ones present in typical hydroxyl terminated polysiloxanes [28], which made it possible to incorporate the modifier into the polyisocyanate chain relatively easier.

The synthesis of blocked polyisocyanates was carried out in two stages (Fig. 2). The qualitative and quantitative composition of the blocked polyisocyanates is shown in Table 1. In the first stage of the reaction, the excess of -NCO groups to hydroxyl groups was twofold. In the case of the synthesis with TDI, no DBTL catalyst was used for the reaction. The addition of a catalyst to the mixture of TDI and hydroxyl components caused a rapid increase in temperature and viscosity, which could lead to side reactions such as the formation of uretdione or isocyanurate rings or carbodiimide bonds and uncontrolled cross-linking of the product. Due to the higher reactivity of TDI to prevent side reactions, the reaction was carried out at lower temperatures than previous syntheses of IPDI-based polyisocyanates. Using the acidimetric method, isocyanate groups were determined at 20-minute intervals to track the progress of the reaction during synthesis. After half of the -NCO groups reacted, the second stage of the reaction was initiated. The second stage was to block the -NCO groups through oxime. In the case of the TDI-based PIC, only MEKO was chosen as the oxime. Due to the high viscosity of the mixture, acetone oxime was not used because of issues with mixing the components in the reaction flask. It was also essential to prevent an uncontrolled temperature increase during the reaction, so that the unblocking reaction would not begin. The obtained TDI-based blocked polyisocyanates were pale yellow solids. The duration of the syntheses of TDI-based bPICs was about 120–140 min while IPDI-based about 150–180 min. The shorter synthesis time of TDI-based bPICs is due to the greater reactivity of this diisocyanate. The difference between the reactivity of diisocyanates is due to their different structures. TDI contains an aromatic ring in its structure, which makes this molecule more reactive. During the reaction with a hydroxyl group, the electrophilic carbon of the isocyanate group ($N=C=O$) of TDI was attacked by nucleophilic oxygen ($O-H$) from the alcohol. The benzene ring acts as an electron-withdrawing group through an inductive effect. The negative charge in the benzene was then delocalized in the π -ring structure. This increases the positive charge on the carbon of the isocyanate group ($N=C=O$), which helps the nucleophilic addition reaction of the oxygen ($O-H$) derived from alcohol. This mechanism affects the increased reactivity of TDI, which explains the higher rate of its reaction with hydroxyl groups compared to IPDI. In addition, the decrease in the rate of the IPDI diisocyanate addition reaction is due to the higher amount of deactivating alkyl substituents in IPDI molecules [29–32]. Other aliphatic diisocyanates like MDI, H-MDI or HDI have been studied in earlier work. HDI reacts faster than IPDI, indicating that it could be successfully used in low-temperature powder coatings, but due to the low viscosity of PIC, agglomeration of coating particles occurs, leading to lack of stability during storage. Similar results were obtained when HDI trimer was used. H_{12} -MDI reacts more slowly than IPDI, so it may be suitable for high-temperature powder coatings only [30].

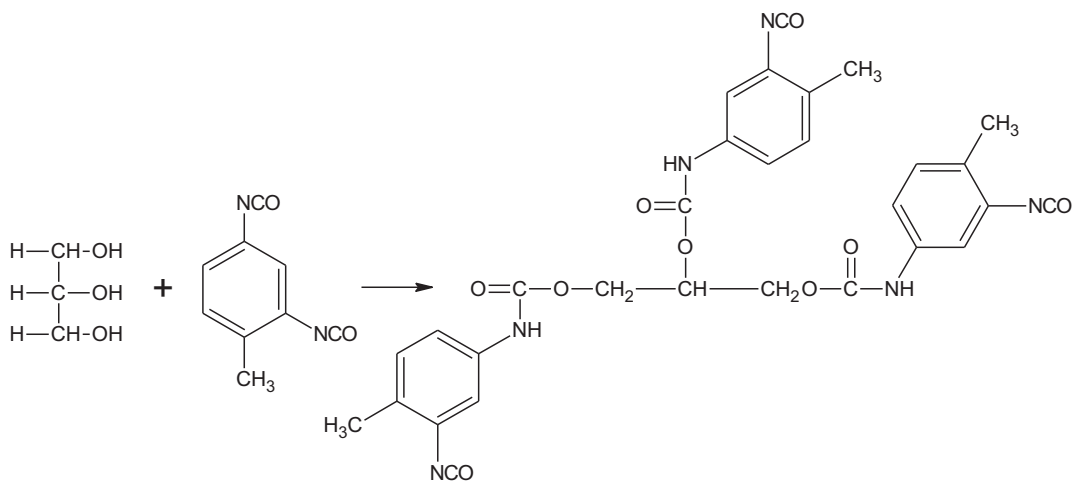
The structure of the obtained TDI-based crosslinking agent was confirmed using FT-IR [33,34]. The spectrum is shown in Fig. 3. FT-IR spectrum of blocked PIC showed no absorption from asymmetric C—N stretching vibration in -NCO group of diisocyanate in the range of

Stage 1: The synthesis of polyisocyanate

a. Reaction of TDI with xylitol



b. Reaction of TDI with glycerine



c. Reaction of TDI with polyethylene glycol

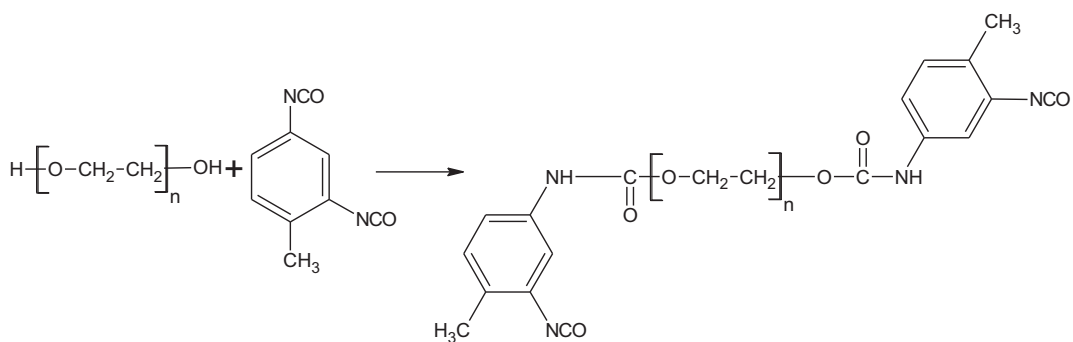
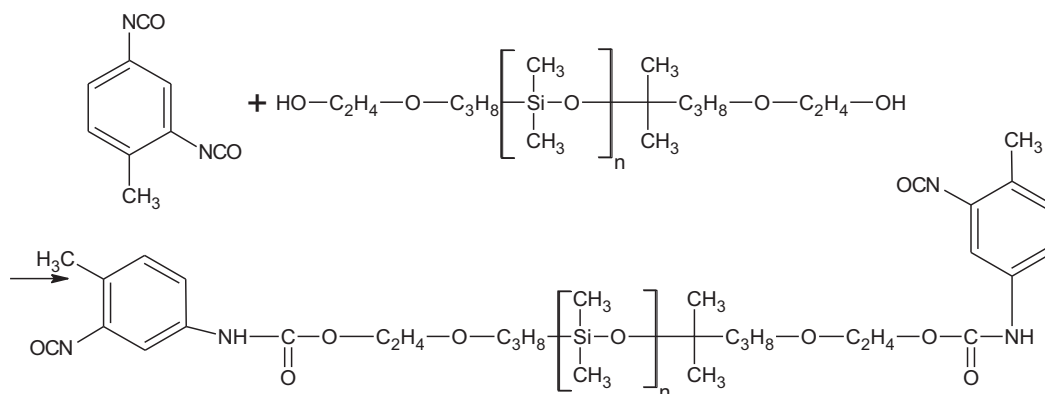
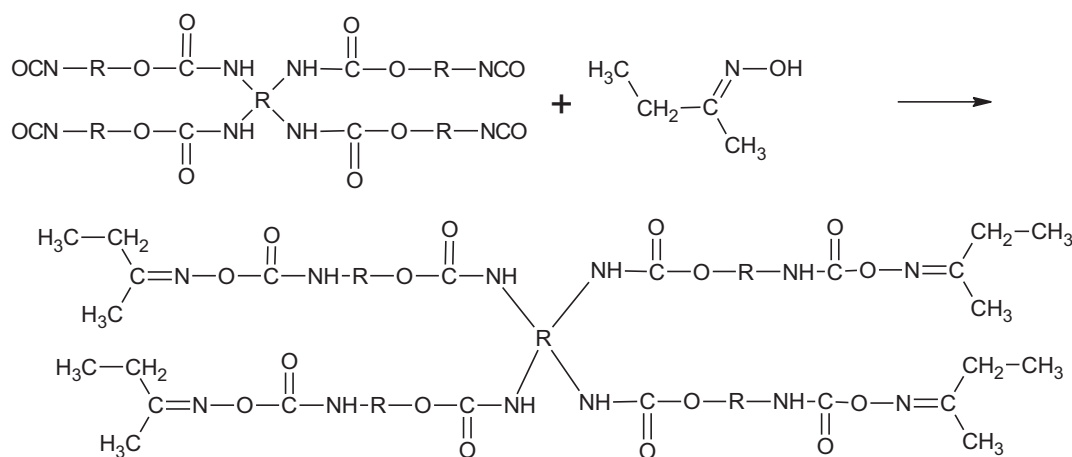


Fig. 2. The reaction scheme of the synthesis of blocked polyisocyanates.

d. Reaction of TDI with polysiloxane KF 6000



Stage 2: The blocking reaction of PIC using MEKO.



where -R is mixture of polyisocyanate (a,b,c,d) obtained in the first step of synthesis.

Fig. 2. (continued).

Table 1

Qualitative/quantitative composition of the blocked polyisocyanates.

Symbol of bPIC	TDI/IPDI [mol]	Glycerine [mol]	KF-6000 [mol]	PEG [mol]	Xylitol [mol]	MEKO [mol]	Symbol of coating
TGGX/MEKO	0.25	0.07		0.01	0.0057	0.33	L-TGGX/MEKO
TGKF/MEKO	0.25	0.07	0.01			0.34	L-TGKF/MEKO
TGKFX/MEKO	0.25	0.07	0.01		0.0057	0.36	L-TGKFX/MEKO
IGGX/MEKO ^a	0.25	0.066		0.01	0.0059	0.28	L-IGGX/MEKO
IGKF/MEKO ^a	0.25	0.066	0.01			0.31	L-IGKF/MEKO
IGKFX/MEKO ^a	0.25	0.066	0.01		0.0059	0.29	L-IGKFX/MEKO

^a Samples from previous article Hydrophobic polyurethane powder clear coatings with lower curing temperature: Study on the synthesis of new blocked polyisocyanates, Prog Org Coat. 159 (2021) 106402.

2250–2270 cm^{-1} . The absence of this signal indicates that -NCO groups derived from TDI are completely blocked by the blocking agent MEKO. The FT-IR spectrum indicates urethane -NH stretching absorption at 3330 cm^{-1} , urethane -NH bending absorption at 1521 cm^{-1} , valence vibrations of carbonyl groups C=O at 1700 cm^{-1} and -CH asymmetric

groups at 2847 cm^{-1} . Si-O-Si formation of polysiloxane absorbs at the range of 1020 and 1100 cm^{-1} , while Si-CH₃ at 1220 cm^{-1} and at 800 cm^{-1} .

In addition, no occurrence of a band at 2120 cm^{-1} was observed, which confirming no formation of by-products containing carbodiimide

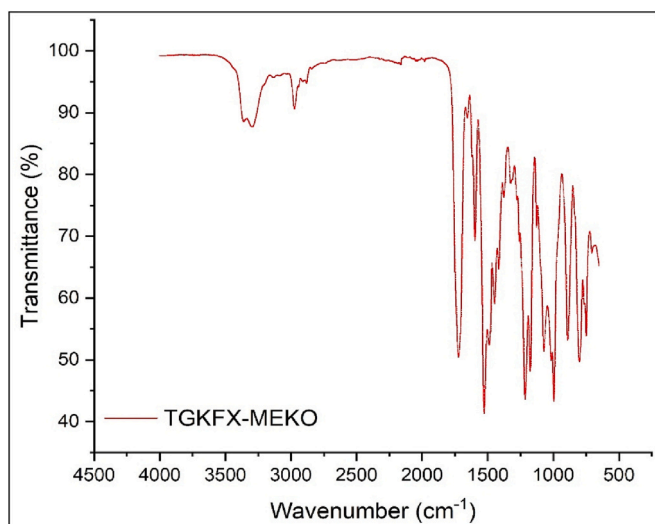


Fig. 3. FT-IR spectra of TDI based blocked polyisocyanates.

bonds. There were also no bands in the spectra at 1415 cm^{-1} which are specific for the isocyanurate ring. The absence of these bands confirms the proposed route for the reaction.

Fig. 4 shows the behavior of the blocked polyisocyanate during controlled heating at different temperatures. At room temperature, the crosslinking agent is a brittle solid. At increased temperatures, the bPIC melts and at 105 °C bubbles begin to appear, which are responsible for the release of oxime. During further heating, more and more gas bubbles are released until complete disappearance at 145 °C .

4.2. Thermal properties of powder coatings composition and its preparation

For the preparation of polyurethane powder clear coatings, a commercially available polyester resin containing hydroxyl groups (Sirales PE 6110) was combined with synthesized crosslinking agents based on TDI. In addition, to obtain a coating with good properties, powder coating additives were used, namely Resiflow PV 88 to improve leveling and benzoin to eliminate gas bubbles. All coating components were homogenized during the extrusion process. The extrusion process took place at lower temperatures than for standard polyester powder coatings.

The temperature in the extruder was set in zones I and II for 90 °C and 100 °C respectively. The temperature in zone III and the adapter was 105 °C . Since the deblocking process starts at this temperature, this temperature was set only in the end zones (zone III and the adapter) so that the mixture would remain there for a very short time (a few seconds) and the deblocking process would not have time to start yet. For this purpose, the screw speed was also set high, that is, 100 rpm. No increase in pressure was observed during the extrusion process, which would indicate an increase in viscosity and unblocking of the bPIC. The extrusion process load always remained at a low 20 % throughout the process. The new modified blocked polyisocyanate had no detrimental effect on the extrusion, curing, or storage stability of polyurethane powder coatings.

The thermal properties of the powder coating composition had been examined by TGA and DSC. Specifying the thermal properties of the powder coating formulation is highly dependent on the test method, heating rate and other factors. So, we characterized samples using the same equipment and method and under the same test conditions to

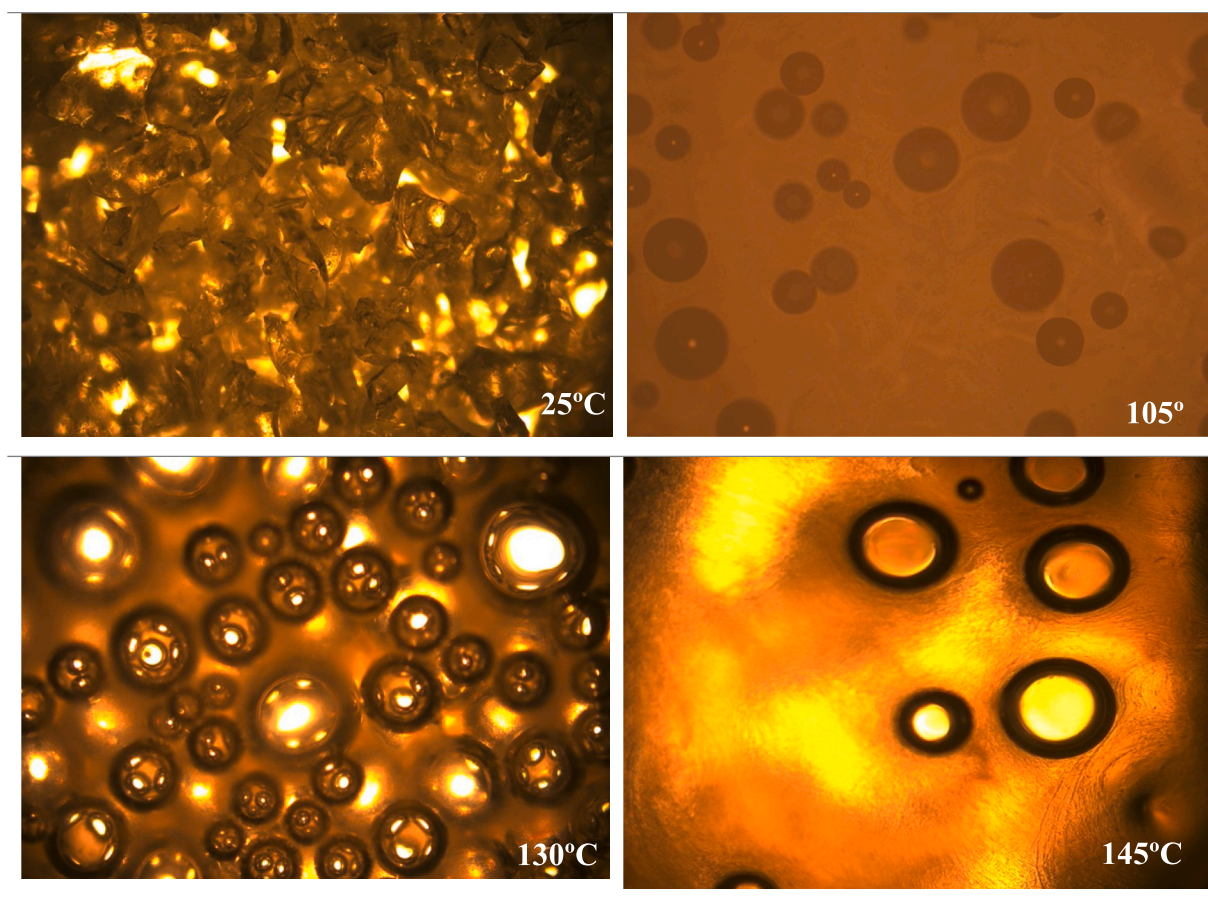


Fig. 4. Pictures of blocked polyisocyanate (TGKF/MEKO) at different temperatures (magn. 100×).

accurately compare thermal properties.

The DSC analysis was performed in 5 cycles at 0 to 200 °C (Fig. 5). During the first heating cycle, there is no visible exothermic signal, which is responsible for the crosslinking of the sample, because it is overlapped by the endothermic signal responsible for the unblocking process of the bPIC. The first cycle shows an endothermic signal in the range of 45–65 °C responsible for the melting of the powder composition components. To assess changes in glass transition temperatures, the third and fifth cycles were performed. A change in the glass transition temperatures between cycles that is less than 2 °C indicates that the coating has fully crosslinked. The L-IGKFX/MEKO sample has higher glass transition temperatures in the 3rd and 5th cycles compared to L-TGKFX/MEKO. An increase in the glass transition temperature is related to an increase in the stiffness of the sample, which is associated with a higher crosslink density, which was confirmed during the DMA analysis.

The temperature for homogenization powder coatings during extrusion was chosen based on analyses of DSC thermograms. DSC thermograms made it possible to determine the melting temperature of the composition and the glass transition temperature after crosslinking. By determining the melting temperature of the composition, it was possible to set the minimum extrusion temperature necessary to ensure melting and homogenization of all composition components during the extrusion process. However, setting the minimum temperature during extrusion is not beneficial due to the high viscosity of the melt and the resulting poor homogenization. In order to reduce the viscosity of the melt, it is preferable to set a higher temperature, close to the temperature of the beginning of the deblocking process.

The deblocking temperature on DSC thermograms is very poorly visible in the 105–110 °C range as a very weak endothermic peak. This is because almost simultaneously with the deblocking process, crosslinking of the coating occurs, which produces an exothermic effect. The heats of the two reactions compensate each other, which makes the thermogram course of DSC almost flat. Thus, the determination of the deblocking temperature in DSC thermogram in this case is affected by a large error. For this reason, the deblocking temperature from the TGA thermograms was determined with greater accuracy, as the weight loss of the sample due to MEKO evaporation.

A dynamic mechanical analysis (DMA) was performed in order to assess the curing behavior of powder compositions. Information about the crosslink density of the cured powder coating can be determined from the storage modulus E' in the rubbery plateau. The crosslinking density can be calculated using Eq. (1):

$$v = \frac{E'_r}{3RT_r} \quad (1)$$

In this equation, v is the concentration of elastically effective chains (mol/m^3), E'_r is the storage modulus at the rubbery plateau (MPa), R is the gas constant ($8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$) and T_r is the temperature at which E'_r is measured. The DMA curves of TDI-based powder coatings (L-TGKFX/MEKO, L-TGKF/MEKO, L-TGGX/MEKO) samples were presented on Fig. 6. Sample L-TGKF has the highest E'_r (2.70 MPa) compared to sample L-TKFX/MEKO (E'_r 1.12 MPa) and L-TGXX/MEKO (E'_r 0.45 MPa). Using Eq. (1), the crosslinking densities can be calculated. The crosslinking density is higher for L-TGKF/MEKO (275.5 mol/m^3) than for L-TGKFX/MEKO (198.97 mol/m^3). The higher value of crosslinking density indicates that a denser polymer network was formed. The L-TGGX/MEKO coating has a very low degree of crosslinking density (45.85 mol/m^3), which was also evident when preparing the coating for the DMA test. The coating was brittle. Comparing TDI coatings with IPDI-based coatings, the L-TGKF/MEKO coating shows a higher crosslinking density, which can be confirmed by the presence of an aromatic ring in the TDI structure. The relationship between the values of crosslink density is also confirmed in the values of glass transition temperature determined by DMA analysis. The L-TGKF/MEKO sample has the highest glass transition temperature value ($91.70 \text{ }^\circ\text{C}$), L-IGKFX/MEKO ($88.20 \text{ }^\circ\text{C}$), L-TGKFX/MEKO ($86.40 \text{ }^\circ\text{C}$), and the lowest value for L-TGGX/MEKO ($83.90 \text{ }^\circ\text{C}$). The L-IGKFX/MEKO coating, despite the cycloaliphatic structure of IPDI, has a higher glass transition temperature than L-TGKFX/MEKO, which is crosslinked with bPIC based on the more rigid TDI, which contains an aromatic ring in the structure. In this case, the higher glass transition temperature for the L-IGKFX/MEKO sample is more affected by the stiffening effect of cross-linking bonds, which are more present in the L-IGKFX/MEKO sample (236.73 mol/m^3) than in L-TGKFX/MEKO (198.97 mol/m^3).

The cured powder coatings show three main stages of degradation (Fig. 7). At first stage, the MEKO blocking agent is volatilized, which causes mass loss when deblocking the blocked polyisocyanates. This process occurs in the range of 120–230 °C and is characteristic of oxime release as shown in other works [19,35,36]. However, the release temperature of the oxime depends on the chemical structure of the polyisocyanate. At this stage, the temperature of 5 % mass loss ($T_{95\%}$) of L-TGGX/MEKO is 145 °C and is lower than of L-IGGX/MEKO which is 154 °C. Also, the temperature of 10 % mass loss ($T_{90\%}$) of TDI-based powder coating is lower (259 °C) than of IPDI-based powder coating (275 °C). These results indicate that the volatilization of MEKO from TDI-based bPIC started at a lower temperature and the entire process of oxime deblocking occurred at lower temperature. This is related to the TDI-based bPIC structure. The π electrons of the aromatic ring attract a free electron pair from the nitrogen atom, which increases the positive

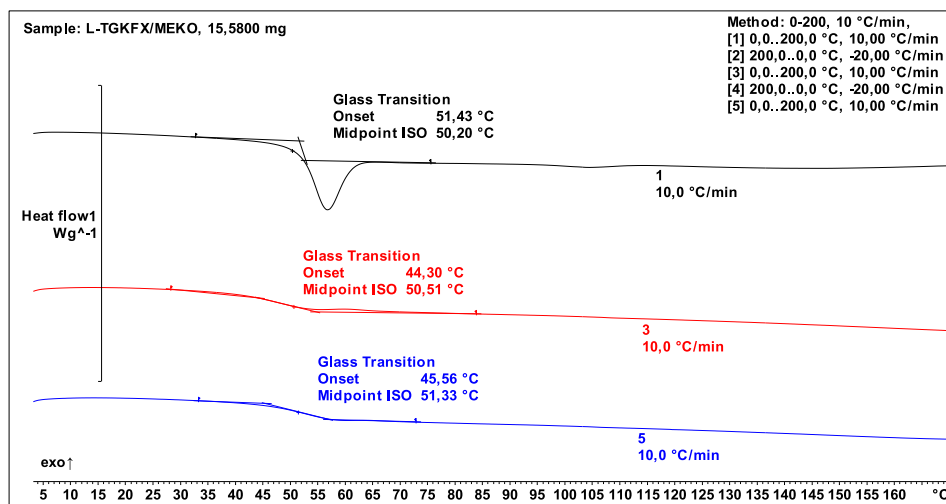


Fig. 5. DSC curves of L-TGKFX/MEKO sample.

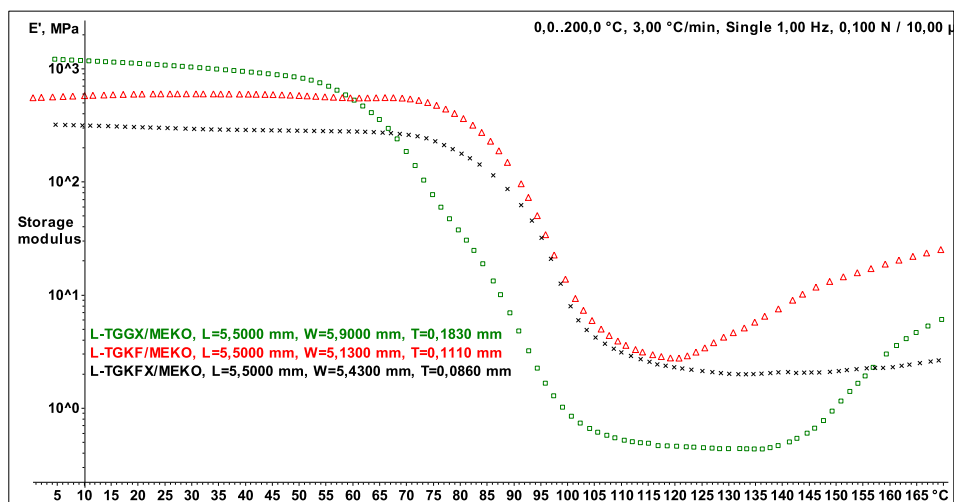


Fig. 6. DMA curves of TDI based powder coating samples.

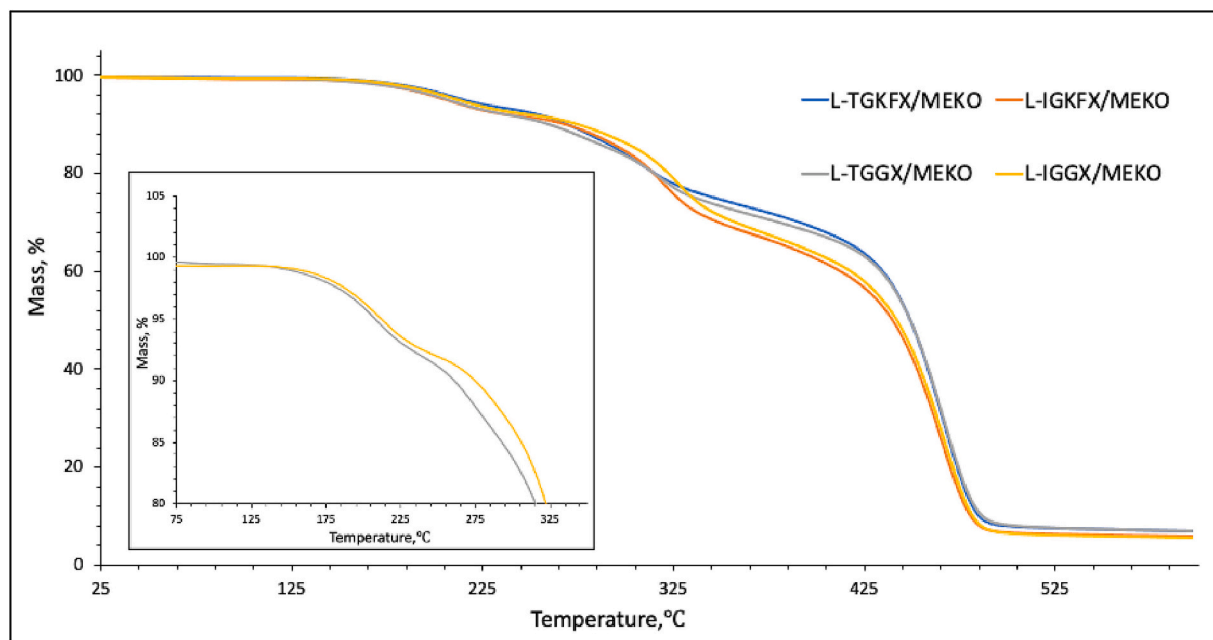


Fig. 7. TGA curves of TDI and IPDI-based samples.

charge on the nitrogen atom and thus increases the repulsion between the nitrogen and the hydrogen atom attached to it. As a result, the hydrogen atom becomes more labile, which contributes to a lower unblocking temperature.

Starting the deblocking process at a lower temperature allows the coating to cure at a lower temperature. Thus, TDI-based coatings were cured at 150 °C and IPDI-based coatings were cured at 160 °C. The TGA results allowed the selection of an appropriate curing temperature, which was successively confirmed by performing the MEK test on the cured coatings. In the second stage, degradation of urethane bonds can be observed in the temperature range of 280–360 °C. The last stage takes a place above 400 °C and is related to the degradation of the polyester resin and polysiloxane KF-6000 [37].

4.3. Characteristics of powder coatings and mechanical and surface properties of the cured coatings

The polymerization test was performed to confirm that the coating is

fully cured at a particular temperature. The curing temperature of the powder coatings was selected based on previous study. The polymerization test of TDI powder coatings was performed on coatings cured at 140 and 150 °C for 20 min. The coatings cured at 140 °C dissolved after 15 rubs, which is why the curing time was first extended to 40 min. The coatings after this time were still not fully cross-linked and in addition they started to yellow. The coatings that were cured at higher temperatures successfully passed the polymerization test after 20 min of curing in the oven.

Coatings with KF-6000 had smooth and undamaged surface, whereas the coatings containing only polyethylene glycol had inferior characteristics and evident coating defects. The coating problems were caused by the poor flowability of the powder coatings, as was verified by a flowability test and viscosity measurements of the powder coatings. Table 2 shows the test results. The distance between the bottom border of the hole and the farthest point to which the molten powder composition flowed defines flowability. Coatings with TDI curing at 140 °C had a defect called orange peel due to the lowest flowability. In addition, the

Table 2

Flowability at curing temperature of powder coatings containing IPDI (160 °C) and TDI (140–150 °C).

Symbol of coatings	L-IGGX/ MEKO	L-IGKF/ MEKO	L-IGKFX/ MEKO	L-TGGX/ MEKO	L-TGKF/ MEKO	L-TGKFX/ MEKO	L-TGGX/ MEKO	L-TGKF/ MEKO	L-TGKFX/ MEKO
Curing temperature [°C]	160			150			140		
Distance [mm]	33	52	66	18	36	12	15	32	10

coatings after the test of adhesion to the steel were characterized by the parameter 1–2. TDI-based coatings exhibited lower flowability than coatings with IPDI. This phenomenon is related to the higher viscosity of crosslinking agents based on the more reactive TDI.

The same relationships between samples of powder coatings were observed during the viscosity test. Higher viscosity values (Fig. 8) were observed for coatings containing polyethylene glycol in the recorded viscosity curves of powder compositions (as a function of shear rate at 100 °C). An increase in viscosity is unwanted since it affects the leveling of coatings and the manufacturing process. Coating defects have contributed to an increase in coating roughness and a decrease in gloss.

On the fully crosslinked coatings, performance tests including roughness, gloss, scratch resistance, hardness, steel adhesion, and water contact angle were conducted. Table 3 shows the characteristics of the powder clear coatings.

The samples of coatings containing TDI-based crosslinking agents exhibited higher gloss values measured at 60° and lower roughness in comparison to those with IPDI. This is due to the presence of a hydrophobic benzene ring in the TDI molecule [22]. It can also be observed that coatings containing KF-6000 polysiloxane have higher gloss values. In addition, the use of polysiloxane KF 6000 in the synthesis of crosslinking agents led to a rise in the water contact angle of powder clear coatings. The rise in the water contact angle shows an improvement in the coating's water resistance. Hydrophobic coatings provide a way for the substrate to be better protected against moisture and simplify the process to remove contaminants from the coat's surface, which allows to prolong the life of the protected object.

Regarding adhesion to the substrate, on a scale of 0–5 (from best to worst), the tested coatings showed an adhesion level in the range of 0. Adhesion to the substrate is important to ensure good protection of the substrate from the external environment and to ensure good decorative properties. The tested coatings were characterized by very good relative hardness. Due to the presence of an aromatic structure, TDI-based coatings reported higher hardness values. Unfortunately, due to the presence of a benzene ring and the formation of hard segments, TDI-based coatings were more rigid and more brittle compared to those with IPDI [13,22,38].

4.4. Accelerated weather test

The accelerated weather test was conducted to examine the coatings' resistance to weather conditions (xenon lamp radiation, water). The coatings prepared for this test were named in the same way as the clear powder coating only the letter 'W' was added to indicate the addition of a white pigment, titanium dioxide. For example, LW-TGKFX/MEKO indicates a coating that contains blocked polyisocyanate bPIC-TGKFX/MEKO and 30 % titanium dioxide.

In order to assess the impact of weather conditions on the properties of coatings, changes in gloss (Table 4) and changes in color (Table 5) were assessed and a structural analysis was carried out using FT-IR ATR technique. Color change ΔE was calculated according to Eq. (2):

$$\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2} \quad (2)$$

The gloss retention was calculated according to Eq. (3):

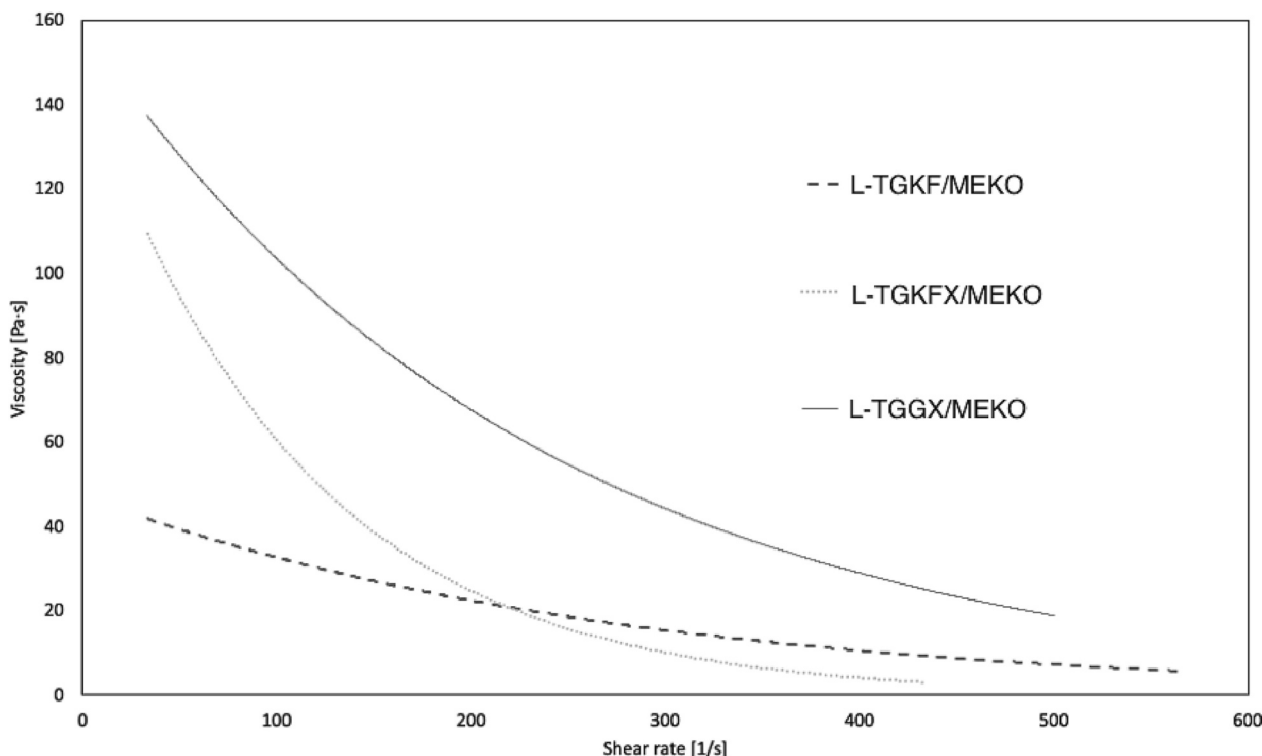


Fig. 8. The viscosity curves as a function of shear rate at 100 °C.

Table 3
Specifications of the clear powder coatings properties.

Symbol of coating		L-IGGX/MEKO	L-IGKF/MEKO	L-IGKFX/MEKO	L-TGGX/MEKO	L-TGKF/MEKO	L-TGKFX/MEKO
Roughness	Ra	0.81 ± 0.10	0.43 ± 0.05	0.33 ± 0.12	0.62 ± 0.11	0.42 ± 0.07	0.50 ± 0.09
PN-EN ISO 12085	Rz	3.18 ± 0.21	2.21 ± 0.13	1.55 ± 0.19	2.22 ± 0.15	2.10 ± 0.19	2.20 ± 0.014
Gloss for the angle of 60°	GU	87.31 ± 1.12	90.52 ± 0.61	93.57 ± 0.60	89.60 ± 0.75	96.20 ± 0.90	94.10 ± 0.63
PN-EN ISO 2813							
Adhesion to the steel surface	0-best	0	0	0	0	0	0
PN-EN ISO 2409	5-worst						
Hardness	–	0.85	0.88	0.93	0.89	0.92	0.96
PN – EN ISO 1522							
Scratch resistance	g	400	450	500	300	300	300
PN-EN ISO 1518							
Water contact angle	deg	93.60 ± 2.35	97.80 ± 0.70	94.90 ± 1.35	95.70 ± 1.12	99.77 ± 0.84	98.20 ± 1.02
EN 828							

Table 4
Gloss of the powder coatings before and after accelerated weathering test.

Symbol of coating	LW-IGGX/MEKO	LW-IGKF/MEKO	LW-IGKFX/MEKO	LW-TGGX/MEKO	LW-TGKF/MEKO	LW-TGKFX/MEKO
PN-EN ISO 2813 Gloss for the angle of 60° [GU]						
Before test – 0 h in UV chamber	56.10	61.50	47.90	32.16	16.40	44.30
After test – 1000 h in UV chamber	36.70	46.8	27.40	4.76	4.60	8.70
Gloss retention [%]						
After test – 1000 h in UV chamber	65.40	76.50	57.20	14.80	28.10	19.60

Table 5
Color of the powder coatings before and after accelerated weathering test.

Symbol of coating	Before test – 0 h in UV chamber				After test – 1000 h in UV chamber			
	L*	a*	b*	ΔE	L*	a*	b*	ΔE
LW-IGGX/MEKO	96.83	−0.87	1.66	–	97.76	−0.68	2.47	1.24
LW-IGKF/MEKO	97.51	−0.69	2.31	–	97.91	−0.89	1.12	1.27
LW-IGKFX/MEKO	97.18	−0.79	1.98	–	97.60	−0.79	3.18	1.27
LW-TGGX/MEKO	95.35	−1.11	3.00	–	95.43	−0.51	5.33	2.41
LW-TGKF/MEKO	96.27	−1.01	2.69	–	95.86	0.15	6.20	3.64
LW-TGKFX/MEKO	96.80	−1.00	2.60	–	96.51	−0.50	4.38	3.71

$$\text{gloss retention} = \frac{\text{gloss after test}}{\text{gloss before test}} \cdot 100 \quad (3)$$

After testing in an aging chamber with a xenon lamp, only IPDI-based coatings were characterized by a gloss retention above 50 %, which indicates that they meet the Qualicoat technical requirements for architectural coatings. The gloss retention of TDI-based coatings was lower. Samples with the addition of only the KF-6000 modifier are characterized by higher gloss retention compared to those containing xylitol. KF-6000 modifier, due to its different chemical structure, migrates towards the surface of the coating, forming a silicone-like thin layer, which was confirmed in our earlier works [27]. The KF-6000-enriched coating surface may result in higher gloss retention for LW-

IGKF/MEKO and LW-TGKF/MEKO samples. Samples containing xylitol are more susceptible to gloss loss even when containing KF-6000. Although the addition of KF-6000 increases gloss retention, the value of 28.10 GU for the LW-TGKF/MEKO sample is too low to meet the Qualicoat technical requirements for architectural coatings. The color difference after aging between IPDI-based sample is less than 2, which is in accordance with Qualicoat for white coatings. The color difference between TDI-based samples is higher than 2, which proves that these samples are more susceptible to weather conditions. The IPDI-based powder coating yellowed less than the TDI-based powder coatings, as evidenced by the positive increase in the b* value [39]. Contrary to gloss retention, no effect of KF-6000 and xylitol on color difference is observed.

Apart from changes in gloss retention and color difference, changes in the chemical structure of the coatings can also be observed (Figs. 9 and 10). To compare changes in chemical structure before and after weathering test, FT-IR spectra was also used to study the effects of weathering on the coatings. All FT-IR spectra show differences in the intensity of the characteristic bands for TDI-based and IPDI-based coatings after 1000 h weathering test. However, in the case of IPDI-based coatings these changes are smaller. These results correlated well the 60° gloss-retention and color measurements and reinforce that IPDI-based polyurethane powder coatings provide superior exterior durability than TDI-based. According to the FT-IR spectra, changes in band intensity at 3300 cm^{−1} and at 1540 cm^{−1} coming from stretching and deformation vibrations of the imine group, as well as the band at 1720 cm^{−1} characteristic of the stretching vibrations of the carbonyl group

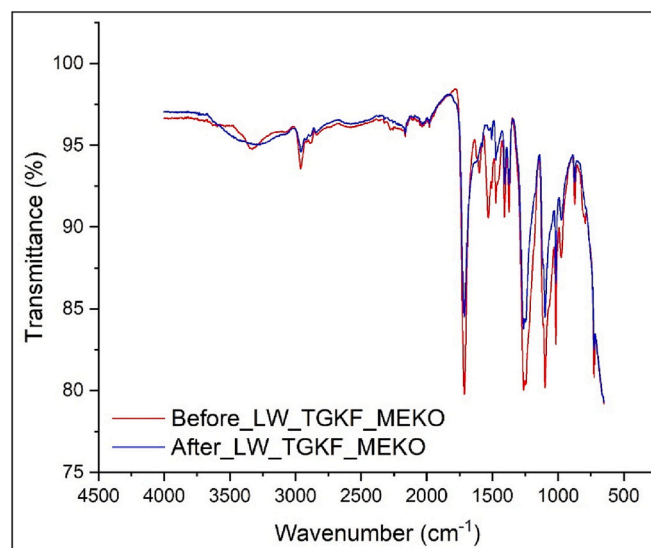


Fig. 9. FT-IR spectra before and after accelerated weathering test of TDI-based powder coatings.

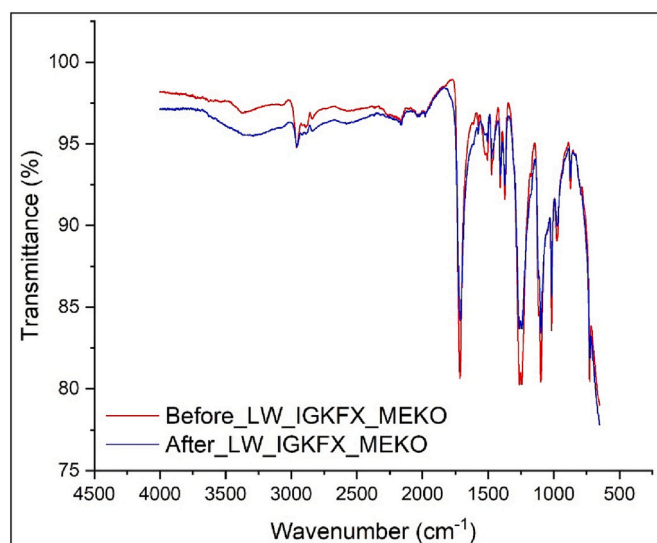


Fig. 10. FT-IR spectra before and after accelerated weathering test of IPDI-based powder coatings.

forming the urethane moieties, indicate the breakdown of urethane bonds during exposure to accelerated weathering. Additionally, in the carbonyl region ($\sim 1720\text{ cm}^{-1}$) a band extension was observed between ~ 1650 and 1800 cm^{-1} and an increase in the absorption band between ~ 3050 and 3600 cm^{-1} . Changing the intensity and widening of these bands corresponds to the newly formed hydroxyl and carboxyl groups [40]. A decrease in the $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ether bond around 1070 cm^{-1} and in the $-\text{CO}-\text{O}-\text{C}-$ ester region at 1250 cm^{-1} was also observed. This corresponds to the ether and ester groups forming urethane moieties and present in polyester resin, which started to hydrolyze during the weathering test. Maetens described that the photoinduced degradation of powder coatings contain polyester resin run through formation of anhydride groups in the polymer backbone, and then in the presence of water, ring-open to form carboxylic acids [41]. This process results in main-chain scission and degradation of the polymeric binder.

After weathering test, in the FT-IR spectra of TDI-based coatings, a significant decrease in band intensity can be observed at approx. 1600 cm^{-1} , 1570 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} and 1400 cm^{-1} , originating from the stretching vibrations of the atomic ring. On the other hand, the intensity of the band in the range of $1610\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ increases, which is characteristic of the stretching vibrations of the $\text{ArC}=\text{C}$ groups, which indicates the formation of quinoneimide groups as a result of oxidation

initiated by UV radiation [23,26,42]. In the FT-IR spectra of IPDI-based coatings, there are no bands in the range of $1610\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$. An additional confirmation of the formation of the quinoneimide structure in TDI-based coatings is the reduction in the intensity of the bands in the range of 3300 cm^{-1} and 1530 cm^{-1} coming from the stretching and deformation vibrations of imine groups $-\text{NHCOO}-$ forming urethane moieties, which indicates their transformation into the groups $=\text{NCOO}$. The formation of quinoneimide groups in TDI based coatings is shown in Fig. 11.

As can be seen from the presented on Fig. 11 reaction scheme, it is not possible to form a quinoneimide moiety by an aliphatic ring derived from isophorone diisocyanate. The presence of quinoneimide groups is manifested as yellowing of the coating, which was confirmed by the higher positive increase in the b^* value for TDI-based coatings.

5. Conclusion

As a result of this research, a method of synthesis of polysiloxane modified TDI and IPDI-based polyisocyanates as a crosslinking agent for polyurethane powder coatings were successfully developed. The synthesis of TDI-based polyisocyanates, due to the higher reactivity of TDI, is faster, which allows for shortening its duration time and the energy savings. In addition, it has been proven that TDI-based bPICs deblock faster and the powder coatings crosslink faster, which allows them to be used on materials with lower heat resistance.

The introduction of the TDI monomer into the polyurethane backbone resulted in an increase in the T_g modulus, gloss, hardness and water contact angle. Based on these relationships, it can be concluded that the synthesized TDI-based polyisocyanate are suitable for low temperature powder coating applications. The presence of aromatic rings in the TDI-based coatings induces a weaker weathering resistance than IPDI-based powder coatings, which disqualifies them for outdoor applications, e.g. architectural. However, TDI-based coatings offered good mechanical properties at a relatively lower cost. Despite poorer weatherability, the good mechanical properties make them a good candidate for indoors coating usage, where UV radiation is weaker.

It was also shown that the presence of KF-6000 polysiloxane incorporated into the polyisocyanate structure favorably affects the gloss retention of the coatings after the accelerated aging test. However, the presence of KF 6000 polysiloxane in the coating does not increase the yellowing resistance of the coating. This phenomenon was explained by the migration of polysiloxane segments towards the surface of the coating and the formation of a thin silicone-like microlayer on its surface, which protects it from gloss loss. Because polysiloxane migration is limited by the chemical bonds between the polysiloxane and TDI molecules, the chain segments derived from TDI are located near to the

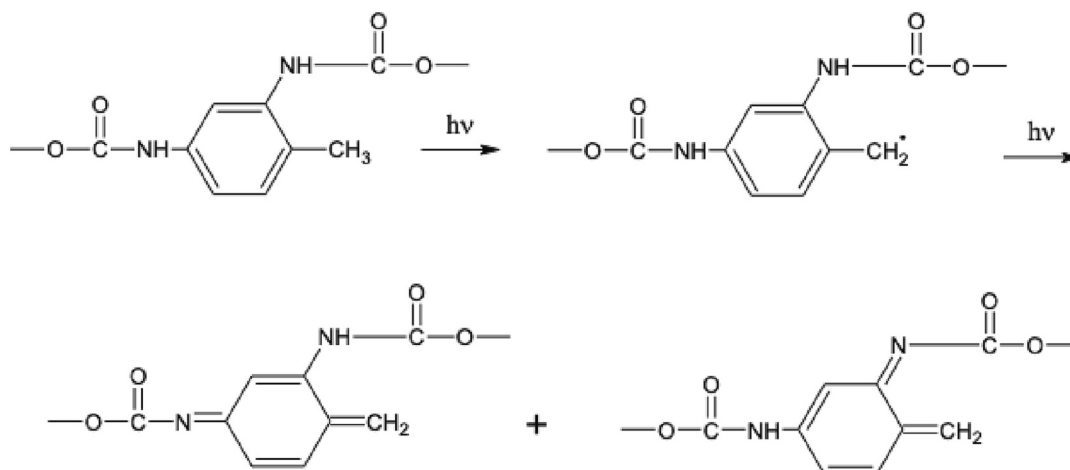


Fig. 11. Reaction scheme for the formation of quinoneimide groups in the case of TDI-based coatings.

polysiloxane below the surface, therefore the yellowing process of the coating is not inhibited.

CRedit authorship contribution statement

All authors have seen and approved the final version of the manuscript being submitted.

The warrant that the article is the authors' original work, hasn't received prior publication and isn't under consideration for publication elsewhere.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

This research was supported by the Podkarpackie Centre for Innovation (PCI) under grant no. F3-22, contract no. 23/PRZ/1/DG/PCI/2019 (from Rzeszów) and also by The National Agency for Academic Exchange – NAWA Bekker contract no. BPN/BEK/2022/1/00168/U/00001.

The author would like to thank Evonic Degussa G.m.b.H, Worlée-Chemie G.m.b.H, Shin-Etsu Silicones Co. Ltd. and Sir Industriale S. p. a. for sending free samples of raw materials.

References

- J. Thomas, R. Patil, Enabling green manufacture of polymer products via vegetable oil epoxides, *Ind. Eng. Chem. Res.* 62 (2023) 1725–1735, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c03867>.
- D. Czachor-Jadacka, B. Pilch-Pitera, M. Kisiel, J. Gumieniak, Hydrophobic uv-curable powder clear coatings: study on the synthesis of new crosslinking agents based on raw materials derived from renewable sources, *Materials* 14 (2021), <https://doi.org/10.3390/ma14164710>.
- M. Johansson, E. Malmström, A. Jansson, A. Hult, Novel concept for low temperature curing powder coatings based on hyperbranched polyesters, *J. Coatings Technol.* 72 (2000) 49–54, <https://doi.org/10.1007/BF02698470>.
- C. Li, M. Johansson, P. Buijssen, G. Dijkstra, R.J. Sablong, C.E. Koning, Limonene-derived polycarbonates as bio-based UV-curable (powder) coating resins, *Prog. Org. Coat.* 151 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106073>.
- N. Ayrlimis, A review on electrostatic powder coatings for the furniture industry, *Int. J. Adhes. Adhes.* 113 (2022), 103062, <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2021.103062>.
- C. Okkerse, H. van Bekkum, From fossil to green, *Green Chem.* 2 (1999).
- I. Ribca, M.E. Jawerth, C.J. Brett, M. Lawoko, M. Schwartzkopf, A. Chumakov, S. V. Roth, M. Johansson, Exploring the effects of different cross-linkers on lignin-based thermoset properties and morphologies, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 9 (2021) 1692–1702, <https://doi.org/10.1021/acsschemeng.0c07580>.
- B. Pilch-Pitera, D. Czachor, K. Kowalczyk, E. Pavlova, J. Wojturski, L. Florczak, Ł. Byczyński, Conductive polyurethane-based powder clear coatings modified with carbon nanotubes, *Prog. Org. Coat.* 137 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105367>.
- D. Schütz, E. Riedl, R. Romirer, K. Hartmann, O. Sack, A multi-method approach to quality control illustrated on the industrial powder coating process, *Chem. Eng. Res. Des.* 139 (2018) 136–143, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.09.033>.
- J. Thomas, V. Singh, R. Jain, Synthesis and characterization of solvent free acrylic copolymer for polyurethane coatings, *Prog. Org. Coat.* 145 (2020), 105677, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105677>.
- B. Müller, U. Poth, Coating Formulation, Vincentz Network, Hanover, 2006.
- E. Spyrou, Powder Coatings Chemistry and Technology, 3rd ed., Vincentz Network, Hanover, 2012.
- M.A. Javaid, M. Rizwan, R.A. Khera, K.M. Zia, K. Saito, M. Zuber, J. Iqbal, P. Langer, Thermal degradation behavior and X-ray diffraction studies of chitosan based polyurethane bio-nanocomposites using different diisocyanates, *Int. J. Biol. Macromol.* 117 (2018) 762–772, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.05.209>.
- H. Moon, S.M. Noh, H.W. Jung, Thermal crosslinking characteristics of dual-curable isocyanate blocked with methacrylate-functionalized amine derivatives for eco-friendly automotive clearcoats, *Appl. Surf. Sci.* 607 (2023), 155058, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155058>.
- G. Frizelle, Blocked Polyurethane Powder Coatings Compositions, Pat. no. 3 857 818, 1974.
- M. Gedan-Smolka, L.H. Eüfler, D. Fischer, Thermal Deblocking of Masked Low Molecular Isocyanates I. Aliphatic Isocyanates, n.d.
- N. Farshchi, M. Gedan-Smolka, Polyurethane powder coatings: a review of composition and characterization, *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (2020) 15121–15132, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02320>.
- G. Sankar, A.S. Nasar, Amine-blocked polyisocyanates. I., Synthesis of novel N-methylaniline-blocked polyisocyanates and deblocking studies using hot-stage fourier transform infrared spectroscopy, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 45 (2007) 1557–1570, <https://doi.org/10.1002/pola.21924>.
- X. Li, L. Zhai, X. Meng, S. Wu, Influence of the melting point on the deblocking reaction of methyl ethyl ketoxime-blocked aromatic polyisocyanates, *J. Appl. Polym. Sci.* 139 (2022), <https://doi.org/10.1002/app.52487>.
- K. Rijkse, Curing Powders-How Low Can You Go?, n.d.
- M.A. Javaid, M. Younas, I. Zafar, R.A. Khera, K.M. Zia, S. Jabeen, Mathematical modeling and experimental study of mechanical properties of chitosan based polyurethanes: effect of diisocyanate nature by mixture design approach, *Int. J. Biol. Macromol.* 124 (2019) 321–330, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.183>.
- Y.H. Guo, J.J. Guo, S.C. Li, X. Li, G.S. Wang, Z. Huang, Properties and paper sizing application of waterborne polyurethane emulsions synthesized with TDI and IPDI, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 427 (2013) 53–61, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.03.017>.
- R.P. Singh, N.S. Tomer, S. Veera Bhadrarai, Photo-Oxidation Studies on Polyurethane Coating: Effect of Additives on Yellowing of Polyurethane, n.d. www.elsevier.com/locate/polydegstab.
- K.H. Langford, M.J. Reid, E. Fjeld, S. Øxnevad, K.V. Thomas, Environmental occurrence and risk of organic UV filters and stabilizers in multiple matrices in Norway, *Environ. Int.* 80 (2015) 1–7, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.03.012>.
- A. Matin, U. Baig, S. Akhtar, N. Merah, M.A. Gondal, A.H. Bake, A. Ibrahim, UV-resistant and transparent hydrophobic surfaces with different wetting states by a facile dip-coating method, *Prog. Org. Coat.* 136 (2019), 105192, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.06.038>.
- T. Gao, Z. He, L.H. Hihara, H.S. Mehr, M.D. Soucek, Outdoor exposure and accelerated weathering of polyurethane/polysiloxane hybrid coatings, *Prog. Org. Coat.* 130 (2019) 44–57, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.01.046>.
- D. Czachor-Jadacka, B. Pilch-Pitera, Ł. Byczyński, M. Kisiel, A. Ziolo, Hydrophobic polyurethane powder clear coatings with lower curing temperature: study on the synthesis of new blocked polyisocyanates, *Prog. Org. Coat.* 159 (2021), 106402, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106402>.
- B. Pilch-Pitera, Polyurethane powder coatings containing polysiloxane, *Prog. Org. Coat.* 77 (2014) 1653–1662, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.05.021>.
- B. Pilch-Pitera, Blocked polyisocyanates containing monofunctional polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) as crosslinking agents for polyurethane powder coatings, *Prog. Org. Coat.* 76 (2013) 33–41, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.08.008>.
- B. Pilch-Pitera, Blocked polyisocyanates containing fluorine atoms as crosslinking agents for polyurethane powder coatings, *J. Appl. Polym. Sci.* 124 (2012) 3302–3311, <https://doi.org/10.1002/app.35198>.
- E. Sharmin, F. Zafar, Polyurethane: an introduction, in: Polyurethane, InTech, 2012, <https://doi.org/10.5772/51663>.
- N.H. Mudri, L.C. Abdullah, M.M. Aung, M.Z. Salleh, D.R. Awang Biak, M. Rayung, Comparative study of aromatic and cycloaliphatic isocyanate effects on physicochemical properties of bio-based polyurethane acrylate coatings, *Polymers (Basel)* 12 (2020) 1494, <https://doi.org/10.3390/polym12071494>.
- M. Sultan, S. Atta, H.N. Bhatti, A. Islam, T. Jamil, I. Bibi, N. Gull, Synthesis, characterization, and application studies of polyurethane acrylate thermoset coatings: effect of hard segment, *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 56 (2017) 1608–1618, <https://doi.org/10.1080/03602559.2017.1280736>.
- M. Sultan, K.M. Zia, H.N. Bhatti, T. Jamil, R. Hussain, M. Zuber, Modification of cellulose fiber with polyurethane acrylate copolymers. Part I: physicochemical properties, *Carbohydr. Polym.* 87 (2012) 397–404, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.07.070>.
- T. Shen, D. Zhou, L. Liang, J. Zheng, Y. Lan, M. Lu, Synthesis and characterization of reactive blocked-isocyanate coupling agents from methyl ethyl ketoxime, ethyl cellosolve/ ϵ -caprolactam blocked aromatic and aliphatic diisocyanates, *J. Appl. Polym. Sci.* 122 (2011) 748–757, <https://doi.org/10.1002/app.33862>.
- D.A. Wicks, Z.W. Wicks, Blocked isocyanates III: part A. Mechanisms and chemistry, *Prog. Org. Coat.* 36 (1999) 148–172, [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(99\)00042-9](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(99)00042-9).
- B. Pilch-Pitera, Ł. Byczyński, Study on the thermal behavior of new blocked polyisocyanates for polyurethane powder coatings, *Prog. Org. Coat.* 101 (2016) 240–244, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.08.013>.
- J.-M. Hsu, D.-L. Yang, S.K. Huang, TSC/RMA study on the depolarization transitions of TDI-based polyurethane elastomers with the variation in NCO/OH content, *Thermochim. Acta* 333 (1999) 73–86, [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00102-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00102-1).
- S. Lu, M. Zhang, W. Shi, Z. Zhao, G. Królczyk, Z. Li, Preparation and characterization of low-yellowing cross-linked shell microencapsulated phase change materials for latent thermal energy storage, *J. Energy Storage* 52 (2022), 104918, <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104918>.

- [40] T.J. Hammer, C. Pugh, M.D. Soucek, Ultraviolet-curable cycloaliphatic polyesters containing spiroacetal moieties for application as powder coatings, *ACS Appl. Polym. Mater.* 4 (2022) 2294–2305, <https://doi.org/10.1021/acsapm.1c01295>.
- [41] D. Maetens, Weathering degradation mechanism in polyester powder coatings, *Prog. Org. Coat.* 58 (2007) 172–179, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.08.024>.
- [42] D. Allan, J.H. Daly, J.J. Liggat, Oxidative and non-oxidative degradation of a TDI-based polyurethane foam: volatile product and condensed phase characterisation by FTIR and solid state ¹³C NMR spectroscopy, *Polym. Degrad. Stab.* 161 (2019) 57–73, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.12.027>.

DOMINIKA CZACHOR-JADACKA

ORCID: 0000-0001-5176-9459

BARBARA PILCH-PITERA

Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Katedra Polimerów i Biopolimerów, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów

ORCID: 0000-0002-2412-2219

ŁUKASZ FLORCZAK

Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Fizycznej, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów

ORCID: 0000-0003-3368-275X

DOI: 10.15199/40.2021.11.2

Właściwości ochronne niskotemperaturowych poliuretanowych lakierów proszkowych o zwiększonej hydrofobowości

Protective properties of low temperature polyurethane powder coatings with improved hydrophobicity

W ramach badań opracowano nowe środki sieciujące o strukturze rozgałęzionych blokowanych poliizocyjanianów, zawierające glicerynę, ksylitol, glikol polietylenowy lub polisiloksan KF 6000 do niskotemperaturowych poliuretanowych lakierów proszkowych. Jako środek blokujący zastosowano oksym acetonu. Wytworzone z ich udziałem lakiery utwardzają się w temperaturze 150°C. Zbadano wpływ struktury chemicznej blokowanych poliizocyjanianów na właściwości fizyko-mechaniczne (połysk, chropowatość, odporność na zarysowanie, twardość, pomiar kąta zwilżania) i ochronne poliuretanowych powłok proszkowych. Wykonano pomiary EIS oraz badania odporności na korozję w 3,5 % roztworze NaCl.

Słowa kluczowe: hydrofobowe środki sieciujące, poliuretany, niskotemperaturowe lakiery proszkowe, ochrona przed korozją, EIS

In this study, new crosslinking agents were developed with a structure branched blocked polyisocyanates composed of glycerol, xylitol, polyethylene glycols or KF 6000 polysiloxane for low temperature polyurethane powder coatings. Acetone oxime was chosen as the blocking agent. The coatings were cured at 150°C. The influence of the chemical structure of the blocked polyisocyanates on the physical-mechanical properties (gloss, roughness, scratch resistance, hardness, contact angle measurement) and protective properties of the polyurethane powder coatings was investigated. EIS measurements and corrosion resistance tests in 3,5 % NaCl solution were performed.

Keywords: hydrophobic curing agents, polyurethane, low-temperature powder coatings corrosion resistance, EIS

1. Wprowadzenie

Poliuretany (PU) to bardzo różnorodna grupa materiałów inżynierskich, które są niezwykle uniwersalne i użyteczne. Otrzymuje się je najczęściej w reakcji diizocyjanianów z oligomerami zakończonymi grupami hydroksylowymi, która prowadzi do utworzenia wiązania uretanowego (-NH-CO-O-). Modyfikacje poliuretanów prowadzą do wytworzenia szerokiej gamy produktów w postaci elastomerów, włókien, pianek, klejów i powłok, w tym powłok proszkowych [1–4]. W ostatnich latach nastąpił znaczny postęp w produkcji farb i lakierów proszkowych ze względu na liczne zalety, takie jak bardzo dobre właściwości fizyko-chemiczne oraz brak emisji podczas utwardzania, ponieważ zawierają 100% surowców w postaci stałej i w związku z tym nie emitują lotnych związków organicznych (VOC). Ponadto, wyroby lakierowe proszkowe generują bardzo małe ilości odpadów (poniżej 5%), ponieważ proszek, który opada na dno komory podczas aplikacji może zostać ponownie wykorzystany. Poliuretanowe (PU) wyroby proszkowe najczęściej oparte są na zablockowanych poliizocyjanianach (bPIC) i żywicach zakończonych grupami hydroksylowymi. Posiadają bardzo dobre właściwości mechaniczne, takie jak elastyczność, przyczepność do powierzchni metalowych, odporność na ścieranie i zarysowanie, a także doskonałą odporność chemiczną oraz na promieniowanie UV w przypadku gdy jako składnik izocyjanianowy zastosuje się związek o strukturze alifatycznej lub cykloalifatycznej [5–7]. Obecnie jednym z kierunków badań nad wyrobami proszkowymi jest opracowywanie produktów o niższej temperaturze utwardzania,

Mgr inż. Dominika Czachor-Jadacka w roku 2018 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej. Jest doktorantką w Katedrze Polimerów i Biopolimerów tej uczelni. Tematyka badań: niskotemperaturowe lakiery proszkowe.

E-mail: d440@stud.prz.edu.pl

Dr hab. Barbara Pilch-Pitera, prof. PRz, jest pracownikiem Katedry Polimerów i Biopolimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej. Tematyka badań: polimery, tworzywa sztuczne, farby, lakiery, powłoki polimerowe.

E-mail: barbpi@prz.edu.pl

Dr inż. Łukasz Florczak w roku 2012 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej. W 2018 r. uzyskał stopień doktora nauk chemicznych na tym samym wydziale. Obecnie pracuje w Katedrze Chemii Fizycznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej. Specjalność – elektrochemia stosowana.

E-mail: l.florczak@prz.edu.pl

■ Otrzymano / Received: 30.08.2021. Przyjęto / Accepted: 25.10.2021

Tabela 1. Jakościowo-ilościowy skład syntezowanych blokowanych poliizocyjanianów.

Table 1. Qualitative/quantitative composition of the blocked polyisocyanates.

Symbol bPIC	IPDI	Gliceryna	KF6000	Glikol polipropylenowy	Ksylitol	Oksym acetonu	Symbol powłoki
	[mol]	[mol]	[mol]	[mol]	[mol]	[mol]	
IGG/AO	0,25	0,0767		0,01		0,29	L-IGG/AO
IGGX/AO	0,25	0,0667		0,01	0,0059	0,28	L-IGGX/AO
IGKF/AO	0,25	0,0767	0,01			0,27	L-IGKF/AO
IGKFX/AO	0,25	0,0667	0,01		0,0059	0,32	L-IGKFX/AO

która pozwala na przeprowadzenie tego procesu na podłożach o niskiej odporności termicznej takich jak: płyty MDF, drewno czy kompozyty, a ponadto nie wymaga tak dużego nakładu energii jak w przypadku produktów klasycznych. Malowanie proszkowe klasycznymi lakierami utwardzonymi w wysokiej temperaturze (180-200°C) ma przede wszystkim zastosowanie przy zabezpieczeniu powierzchni detali wykonanych ze stali surowej, kwasoodpornej oraz ocynkowanej ogniowo lub galwanicznie, a także elementów z aluminium i jego stopów. Innym z kierunków modyfikacji farb i lakierów proszkowych jest nadawanie powłokom właściwości ochronnych, m.in. antykorozyjnych, hydrofobowych, antystatycznych oraz odpornych na światło. Ochrona przed korozją następuje poprzez nałożenie na zabezpieczoną powierzchnię warstwy materiału, który stanowi powłokę ochronną. Nieprzepuszczalna i szczelna powłoka stanowi barierę przed przedostawaniem się czynników wywołujących korozję do powierzchni metalu [8,9]. Skuteczność ochrony barierowej można zwiększyć nadając powłoce właściwości hydrofobowe. Celem naszych badań było opracowanie poliuretanowych lakierów proszkowych o zwiększonej hydrofobowości i niższej temperaturze utwardzania. Obniżenie temperatury utwardzania osiągnięto poprzez zastosowanie oksymu acetonu jako środka blokującego poliizocyjanian, który stanowił środek sieciujący lakierów. Hydrofobowość powłok została zwiększona w wyniku wbudowania polisiloksanu KF 6000 i ksylitolu w strukturę blokowanego poliizocyjanianu. Właściwości ochronne powłok zbadano poprzez wykonanie pomiarów parametrów fizyko-mechanicznych, przeprowadzenie testów zanurzeniowych w medium korozyjnym oraz metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS).

2. Materiały i metodyka badań

2.1. Surowce

Surowce użyte do syntezy blokowanych poliizocyjanianów (bPIC): diizocyjanian izoforonu (IPDI), (Evonik Industries, Niemcy), dilaurylian dibutylocyny (Sigma Aldrich, Szwajcaria), gliceryna (Chempur, Polska), glikol polietylenowy o Mw = 300 g/mol (Avantor Performance Materials Poland, Polska), α,ω -bis(hydroksyetylenooksypropyleno) polidimetylosiloksan (KF-6000) o LOH=120 mgKOH/g (Shin-Etsu, Japonia), ksylitol (J&K Scientific, Chiny), środek blokujący: oksym acetonu (AO), (TCI, Japonia). Surowce użyte do lakierów proszkowych: żywica poliesterowa Sirales PE 6110 (LK: 4–8 mg KOH/g, LOH: 30–45 mg KOH/g), (Sir Industriale, Włochy), środek zwiększający rozlewność Resiflow PV 88 (Worlee Chemie GmbH, Niemcy), benzoina jako środek ułatwiający odgazowanie (Sigma Aldrich, Szwajcaria).

2.2. Sposób syntezy blokowanych poliizocyjanianów

IPDI i dilaurylian dibutylocyny jako katalizator (0,1% mas. w stosunku do diizocyjanianu) umieszczono w kolbie trój szyjnej wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło mechaniczne, rurkę doprowadzającą azot i wkraplacz a następnie ogrzano do temperatury 90°C. W zlewce przygotowano mieszaninę gliceryny i ksylitolu, którą umieszczono na mieszadle magnetycznym

w temperaturze 90°C i mieszano do całkowitego rozpuszczenia cukrołu. Mieszaninę ksylitolu i gliceryny wraz z dodatkiem glikolu polietylenowego lub KF-6000 wkrapiano do kolby zawierającej IPDI i katalizator. Po zakończeniu wkrapiania mieszaninę reakcyjną utrzymywano w temperaturze 90°C przez ok. 1,5 h kontynuując mieszanie do momentu aż zawartość grup izocyjanianowych obniży się do 19%. Na tym etapie prowadzono blokowanie grup izocyjanianowych. W tym celu do powstałego poliizocyjanianu dozowano oksym acetonu w takiej ilości aby stosunek molowy grup -NCO poliizocyjanianu do -OH oksymu wynosił 1:1. Po zakończeniu dozowania środka blokującego, mieszanie kontynuowano jeszcze przez ok. 1 h w temp. 110°C do całkowitego zaniku grup -NCO. Postęp reakcji monitorowano za pomocą FT-IR. Całkowity zanik pasma absorpcji pochodzącego od grup -NCO w widmie FT-IR oznaczał zakończenie reakcji blokowania. Blokowane poliizocyjaniany oznaczono symbolami, w których poszczególne litery pochodzą od nazw substratów np. IGKFX/AO oznacza bPIC syntezowany z IPDI, gliceryny, KF-6000 i ksylitolu, który został zablokowany oksymem acetonu. W tabeli 1 przedstawiono skład chemiczny blokowanych poliizocyjanianów.

Blokowane poliizocyjaniany różniły się między sobą obecnością ksylitolu, glikolu polietylenowego oraz polisiloksanu KF 6000.

2.3. Wytworzenie lakierów proszkowych i powłok

W skład lakierów proszkowych wchodził zablokowany poliizocyjanian oraz żywica poliesterowa zawierająca grupy hydroksylowe w stosunku molowym grup -NCO do grup -OH równym 1:1 a także dodatki ułatwiające odgazowanie (1% mas.) oraz zwiększające rozlewność (1% mas.). Próbką porównawczą składała się z tej samej żywicy poliesterowej, a jako środek sieciujący zastosowano komercyjnie dostępny poliizocyjanian VESTAGON B1530 wytworzony z udziałem IPDI zablokowany ϵ -kapolaktamem. Przygotowaną mieszaninę wstępnie zmielono, a następnie wyłoczono za pomocą dwuślیمakowej wyłóczarki współbieżnej EHP 2x12 Slime firmy Zamak. Wartości temperatur w wyłóczarce były następujące: strefa I-95°C, strefa II-110°C, strefa III-120°C, łącznik-125°C. Szybkość obrotów ślimaków wynosiła 100 obr/min. Wyłoczony lakier schłodzony, sproszkowany, a następnie przesiano na sicie o średnicy oczek 100 μ m. W celu wytworzenia powłok proszek nanoszono metodą Corona za pomocą pistoletu elektrostatycznego PEM X-1 sterowanego urządzeniem EPG Sprint X firmy Wagner (Szwajcaria) na Q-panele testowe R-36 o wymiarach 155mmx76mm. W pistolecie cząstki proszku były transportowane ze zbiornika za pomocą sprężonego powietrza i elektryzowane przez elektrodę umieszczoną w dyszy pistoletu o napięciu 60kV. Q-panele stalowe najpierw przemyto acetonem, a następnie zanurzono w 1,5% wodnym roztworze ESKAPHORU Z 2000C o pH = 5,5 na 4 min w celu naniesienia konwersyjnej powłoki fosforanowo-cyrkonianowej. Po wyjęciu z roztworu pasywacyjnego płytki spłukano wodą destylowaną i osuszono. Powłoki zostały utwardzone w temperaturze 150°C w czasie 20 minut. Próbką referencyjna zawierająca komercyjny środek sieciujący została utwardzona w temperaturze 180°C w czasie 20

Tabela 2. Zestawienie właściwości fizyko-mechanicznych powłok

Table 2. Specifications of the coatings properties.

Symbol powłoki		L-B1530	L-IGG/AO	L-IGGX/AO	L-IGKF/AO	L-IGKFX/AO
Chropowatość	R _a	0,38	3,18	1,38	0,22	0,28
	R _z	3,65	11,26	5,32	1,23	1,23
Połysk 60°	GU	69,68	39,47	61,75	101,50	94,70
Liczba oscylacji/ Twardość względna	-	115	48	144	154	152
		0,72	0,30	0,90	0,96	0,95
Odporność na zarysowanie	g	400	400	450	500	500
Kąt zwilżania wodą	deg	82,80	89,50	91,50	96,20	98,30

Tabela 3. Charakterystyka uszkodzeń powłok po 168 h ekspozycji w roztworze 3,5% wag NaCl.

Table 3. Characteristics of the coating damage after 168 h of exposure in 3.5% wt NaCl solution.

Symbol powłoki	Stopień odwarstwienia wokół rysy wg PN-EN ISO 4628-8	Stopień skorodowania wokół rysy wg PN-EN ISO 4628-8
L-B1530	5,23	3,70
L-IGG/AO	8,85	2,85
L-IGGX/AO	7,10	1,10
L-IGKF/AO	powyżej 20	Brak korozji
L-IGKFX/AO	Brak odwarstwienia	Brak korozji

minut. Wytworzone powłoki oznaczono symbolami zawierającymi symbol bPIC użytego jako środek sieciujący poprzedzony literą „L”, np. L-IGKFX/AO oznacza powłokę usieciowaną blokowanym poliizocyjanianem IGKFX/AO.

2.4. Charakterystyka właściwości powłok

2.4.1. Badanie odporności na zanurzenie w roztworze NaCl

Na utwardzonych powłokach wykonano nacięcia zgodnie z normą PN-EN ISO 17872. Nacięcia wykonano w kształcie litery X przez powłokę aż do metalu przy użyciu specjalnego noża, tak aby końce nacięć znajdowały się 20 mm od krawędzi płytki. Przygotowane próbki umieszczono w 3,5 % roztworze NaCl na 168 h (7 dni) wg wytycznych normy PN-EN ISO 2812-1. Oceny zniszczeń po ekspozycji na roztwór NaCl dokonano wg normy PN-EN ISO 4428 1-10.

2.4.2. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS)

Badania metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) prowadzono w roztworze 3,5% wag. NaCl, w temperaturze pokojowej przez 7 dni (168 h). Elektrode roboczą (WE) stanowił wyizolowany fragment powierzchni próbki o średnicy 35 mm (pow. 9,62 cm²), elektrodę odniesienia (RE) nasycona elektroda chlorosrebrowa (Ag|AgCl|KCl_(nas.), +0,197 V wzgl. NEW), a elektrodę pomocniczą (CE) siatka platynowa o pow. 20 cm². Stosowano napięciowy sygnał wzbudzenia o amplitudzie 10 mV (rms) i częstotliwości od 100 kHz do 10 mHz. Dopasowanie układu zastępczego do otrzymanych danych pomiarowych wykonano w programie ZSimp Win 3.21 (Echem Software, USA).

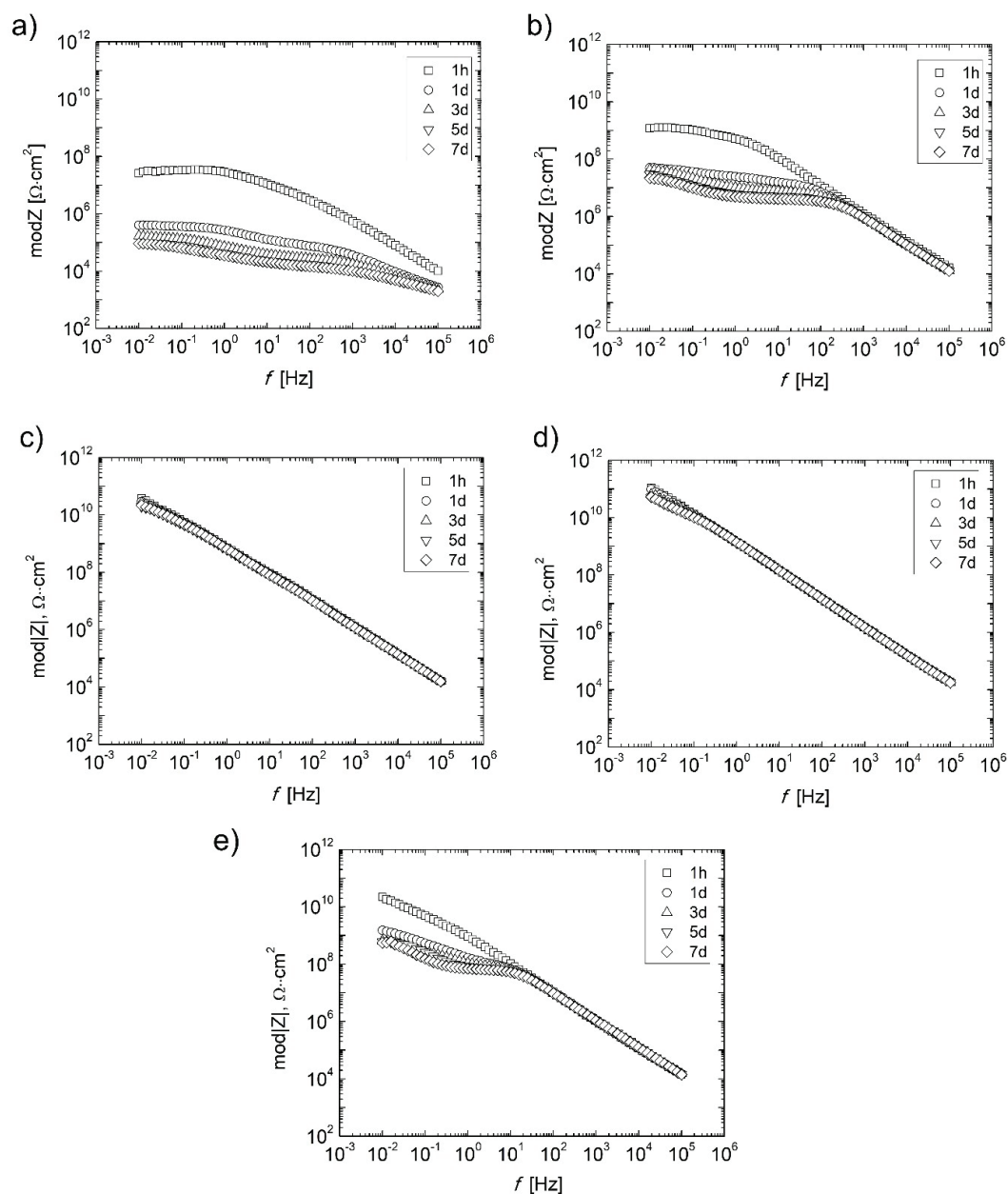
2.4.3. Badanie właściwości fizyko-mechanicznych powłok.

Pomiary chropowatości wykonano przy użyciu profilometru MarSurf PS1 firmy MAHR zgodnie z normą PN-EN ISO 12085 wyznaczając parametry R_a i R_z, które oznaczają odpowiednio średnią arytmetyczną profilu chropowatości oraz różnicę śred-

niej arytmetycznej 5 najwyższych wzniesień profilu chropowatości i średniej arytmetycznej 5 najniższych głębokości profilu. Połysk zmierzono za pomocą połyskomierza micro-Tri-gloss-μ firmy BYK- Gardner zgodnie z wytycznymi normy PN-EN ISO 2813. Pomiar połysku opierał się na zmierzeniu intensywności odbitego światła w zakresie kąta odbicia 20°, 60° i 85°. Twardość oznaczono metodą wahała Königa zgodnie z normą PN-EN ISO 1522. Badanie polegało na oznaczeniu stosunku czasu zanikania wahań wahała opartego na badanej powłoce do czasu zanikania wahań wahała opartego na płycie szklanej. Liczba oscylacji wahała opartego na płycie szklanej wynosiła 160. Odporność na zarysowanie oznaczono za pomocą testera Clemena zgodnie z normą PN-EN ISO 1518. Pomiar polegał na wyznaczeniu najmniejszego obciążenia, przy którym nastąpiło uszkodzenie badanej powłoki. Aby ocenić charakter hydrofobowy powłoki wykonano pomiary kąta zwilżania wodą za pomocą goniometru optycznego OCA15 firmy DataPhysics. Kąt zwilżania jest to kąt, jaki tworzy styczna do powierzchni kropli pomiarowej osadzonej na powierzchni ciała stałego, w punkcie styku trzech faz: stałej, ciekłej i gazowej.

3. Wyniki badań i dyskusja

W ramach badań opracowano nowe blokowane poliizocyjaniany, które zastosowano jako środki sieciujące do lakierów proszkowych o temperaturze utwardzania 150°C. Do otrzymania blokowanych poliizocyjanianów użyto cykloalfatyczny diizocyjanian izoformonu (IPDI), ponieważ wytworzone z jego udziałem powłoki w porównaniu do zawierających poliizocyjaniany aromatyczne, nie mają tendencji do żółknięcia pod wpływem światła i w związku z tym mogą być stosowane na zewnątrz podczas bezpośredniej ekspozycji na warunki atmosferyczne. Jako składnik rozgałęziający strukturę poliizocyjanianu wybrano ksylitol, który ze względu na brak rozpusz-



Rys. 1. Wykresy Bode dla powłoki: a) L-IGG/AO, b) L-IGGX/AO, c) L-IGKF/AO, d) L-IGKFX/AO, e) L-B1530, w czasie ekspozycji w 3,5% wag. NaCl.

Fig. 1. Bode plots for coating (a) L-IGG/AO, (b) L-IGGX/AO, (c) L-IGKF/AO, (d) L-IGKFX/AO, (e) L-B1530, after exposure in 3.5% wt. NaCl.

czalności w diizocyjanie, rozpuszczano w glicerynie, a następnie w postaci roztworu dozowano do IPDI. Dzięki zastosowaniu gliceryny jako rozpuszczalnika ksylitolu i zarazem reaktywnego surowca trójfunkcyjnego, można było uniknąć stosowania w procesie syntezy innego rozpuszczalnika, takiego jak aceton, THF, MEK czy DMF. Rozpuszczalniki te byłyby trudne do odparowania ze względu na zestalanie się poliizocyjanianu podczas chłodzenia do temp. pokojowej. Ksylitol został wybrany jako łatwo dostępny składnik pochodzący ze źródeł odnawialnych. Glikol polietylenowy o $M_w = 300$ g/mol zastosowano, aby zapewnić odpowiednią elastyczność poliizocyjanianu. Do struktury poliizocyjanianu wbudowano również polisiloksan KF-6000, w celu zwiększenia hydrofobowości powłok. Modyfikator polisiloksanowy KF-6000 ma budowę liniową i zawiera na końcach łańcucha grupy hydroksyetylenooksypropylenowe. Grupy te są bardziej reaktywne niż grupy silanolowe występujące w typowych polisiloksanach funkcjonalizowanych [10], co pozwala na stosunkowo łatwiejsze wbudowanie modyfikatora w łańcuch

poliizocyjanianowy. Jako środek blokujący wybrano oksym acetonu, ponieważ odblokowuje się on w niższej temperaturze niż klasycznie stosowane środki blokujące takie jak ϵ -kaprolaktam, którego odblokowanie rozpoczyna się dopiero w temp. ok. 170°C [11]. Temperatura odblokowania poliizocyjanianu ma decydujący wpływ na przebieg procesu utwardzania powłok. Dla porównania próbkę referencyjną wytworzono z udziałem komercyjnego wysokotemperaturowego środka sieciującego VESTAGON B1530 zablokowanego ϵ -kaprolaktamem.

Jako żywicę zastosowano komercyjnie dostępny poliester SI-RALES PE 6110 zawierający grupy hydroksylowe. Ilość środków sieciujących dobrano tak, aby stosunek molowy grup -NCO po odblokowaniu bPIC do grup -OH pochodzących od żywicy poliesterowej był równy 1:1. Homogenizacja na poziomie molekularnym składników lakieru następowała podczas procesu wytlaczania. Blokowane poliizocyjaniany nie wykazywały negatywnego wpływu na proces wytlaczania, przechowywania i utwardzania lakie-

rów. Wytworzone powłoki po 24 h sezonowania zostały poddane badaniom właściwości fizyko-mechanicznych, których wyniki zestawiono w tabeli 2. Powstałe w wyniku utwardzania lakierów powłoki były przezroczyste. Powłoki zawierające glikol polietylenowy charakteryzowały się wyższymi wartościami parametrów chropowatości R_a i R_z w porównaniu do wytworzonych z udziałem polisiloksanu KF 6000 ze względu na mniejszą rozległość, która jest skutkiem większej lepkości blokowanych poliizocyanianów otrzymanych z udziałem tego glikolu. Powłoki charakteryzujące się większą chropowatością posiadały mniejszy połysk. Próbkę zawierającą polisiloksan KF 6000 charakteryzowały się najmniejszą chropowatością oraz najwyższym połyskiem (wartość połysku powyżej 90GU). Wszystkie próbki oprócz L-IGG/AO charakteryzowały się wysoką twardością, co zapewniło im spełnianie wymagań znaku jakości Qualisteelcoat, ponieważ ilość oscylacji wahadła dla każdej z nich wynosiła powyżej 80. Niższa twardość (0,30) próbki L-IGG/AO wynika ze zbyt słabej rozlewności lakieru, co przyczyniło się do powstania powłoki o dużej chropowatości. Wszystkie otrzymane powłoki wykazują bardzo dobrą odporność na zarysowanie. Próbkę zawierającą polisiloksan KF6000 cechującą się wyższą odpornością na zarysowanie niż otrzymane z udziałem glikolu polietylenowego i Vestagonu B1530. Związane jest to z wyższą wartością energii wiązań Si-O (452 kJ/mol), które są obecne w strukturze polisiloksanu, w porównaniu do energii wiązań obecnych w cząsteczkach glikolu polietylenowego i Vestagonu B1530 (energia wiązań C-O: 358 kJ/mol, C-C: 347 kJ/mol). Wiązania o wyższej energii są trudniejsze do rozerwania, co przyczyniło się do zwiększenia odporności na zarysowanie powłok L-IGKF/AO oraz L-IGKFX/AO zawierających polisiloksan. Hydrofobowość, której miarą jest kąt zwilżania wodą jest jedną z cech charakteryzujących właściwości ochronne powłoki. Wbudowanie polisiloksanu w strukturę bPIC przyczyniło się do zwiększenia kąta zwilżania wodą powłok lakierniczych. Powłoka o charakterze hydrofobowym zapewnia lepszą ochronę podłoża przed kontaktem z wodą, zawilgoceniem oraz ułatwia usuwanie zanieczyszczeń z powierzchni, co pozwala na wydłużenie czasu eksploatacji zabezpieczonego przedmiotu. Obserwowany wzrost hydrofobowości powłok zawierających polisiloksan wynika z obecności w jego strukturze hydrofobowych grup metylowych rozmieszczonych wzdłuż łańcucha, które ekranują hydrofilowe atomy tlenu łączące atomy krzemu. W przypadku próbek zawierających glikol polietylenowy oraz Vestagon B-1530, atomy tlenu nie są osłaniane przez grupy o charakterze hydrofobowym, co jest przyczyną niższej ich hydrofobowości.

W celu pełniejszej charakterystyki właściwości ochronnych otrzymanych powłok, wykonano badanie odporności na ekspozycję w 3,5% roztworze NaCl oraz analizę EIS. Obydwie metody są powszechnie wykorzystywane w celu oceny zdolności ochrony antykorozyjnej powłok. W obu przypadkach zastosowano 3,5% roztwór NaCl i taki sam czas trwania badania (7 dni/168 h). Po zakończeniu testów zanurzeniowych, próbki oczyszczono, usunięto odwarstwowaną powłokę oraz dokonano oceny uszkodzeń powłoki wg normy PN-EN ISO 4628 1-10. Opis uszkodzeń, które zaobserwowano na powłokach zestawiono w tabeli 3. Wg normy PN-EN ISO 4628-8 określono stopień odwarstwienia powłoki, który obliczono z wzoru (1) oraz stopień skorodowania wokół rysy, który obliczono z wzoru (2).

$$d = \frac{a_1 - w}{2} \quad (1)$$

Gdzie:

d_1 średnia szerokość strefy odwarstwienia, [mm];
 w szerokość pierwotnej rysy, [mm], 0,3 mm;

$$c = \frac{w_c - w}{2} \quad (2)$$

Gdzie:

w_c średnia szerokość strefy korozji, [mm];
 w szerokość pierwotnej rysy, [mm], 0,3;

Po zakończeniu testu zanurzeniowego, na badanych powłokach nie zauważono spękania, spęcherzenia ani korozji nitkowej. Na podstawie przedstawionych wyników badań w tabeli 3 można zauważyć brak skorodowania wokół rysy w przypadku powłok zawierających polisiloksan KF 6000. Wynik ten jest skutkiem większej hydrofobowości tych powłok w porównaniu do zawierających w swojej strukturze glikol polietylenowy czy Vestagon B 1530. Mniejsze odwarstwienie wokół rysy wykazują powłoki zawierające ksylitol, co jest konsekwencją jego rozgałęzionej struktury zawierającej grupy polarne, która przyczyniła się do zwiększenia gęstości usieciowania i adhezji do podłoża skutkujących zwiększeniem zdolności ochrony barierowej.

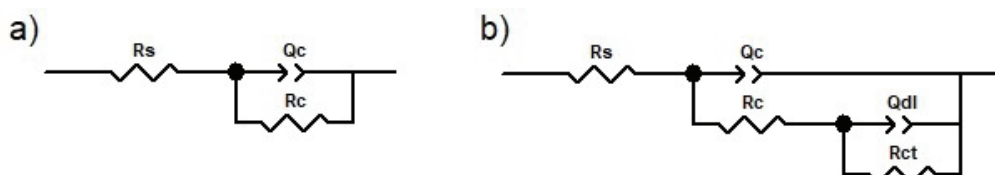
Wyniki analiz uzyskanych metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej w postaci wykresów Bode'go (zależność modułu impedancji w funkcji częstotliwości) przedstawiono na rysunku 1. Na ich podstawie można stwierdzić, że obecność polisiloksanu KF 6000 (L-IGKFX/AO oraz L-IGKF/AO) spowodowała znaczne zwiększenie właściwości ochronnych powłok na podłożu stalowym (Q-panelu). Przez pierwsze 24 godziny powłoki te wykazywały charakter czysto pojemnościowy (jedna stała czasowa). Po tym czasie na widmie w zakresie niskich częstotliwości można było zaobserwować występowanie drugiej stałej czasowej, związanej z zachodzącymi procesami korozji. W przypadku powłok wytworzonych bez polisiloksanu, a jedynie z dodatkiem glikolu polietylenowego (L-IGGX/AO oraz L-IGG/AO) już po 1 godzinie od zanurzenia próbek w medium korozyjnym na widmach impedancyjnych widoczne są dwie stałe czasowe, co świadczy o zachodzeniu procesów faradayowskich. Obecność ksylitolu również wpłynęła pozytywnie na właściwości antykorozyjne badanych powłok zwiększając wartości impedancji. Próbkę referencyjną usieciowaną Vestagonem B 1530 w początkowym okresie kondycjonowania w medium korozyjnym charakteryzuje się impedancją w zakresie $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$, porównywalną do powłok zawierających polisiloksan KF 6000, natomiast większą od wytworzonych z udziałem glikolu polietylenowego. Impedancja próbek L-IGGX/AO oraz L-IGG/AO mieści się w zakresie $10^5 - 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

W celu wyznaczenia wartości rezystancji powłok (R_c), przeprowadzono symulacje z zastosowaniem dwóch typowych układów zastępczych opisujących impedancję powłok przed i po wystąpieniu procesów korozji podłoża (rys. 2). Zbudowane są one z elementu opisującego rezystancję elektrolitu (R_e), powłoki organicznej (R_c) oraz oporu przeniesienia ładunku pomiędzy metalem, a elektrolitem (R_{ct}) [12–14]. Ponadto, w układzie znalazły się elementy stałofazowe Q_c i Q_{dl} charakteryzujące pojemność powłoki oraz warstwy podwójnej. Impedancję zastosowanych w obwodach zastępczych elementów stałofazowych (Q) można wyrazić jako:

$$Z_Q = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (3)$$

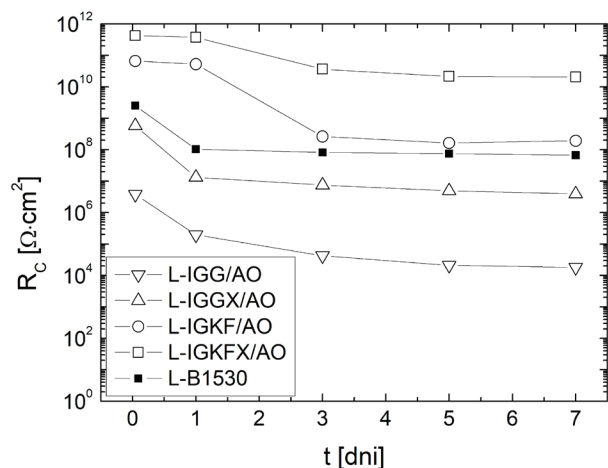
gdzie: Y_0 - stała admitancja, j - liczba urojona, ω - częstotliwość kątowna ($\omega = 2\pi f$), f - częstotliwość wyrażona w Hz, n - wykładnik Q (w zakresie $0 \div 1$) [15].

Uzyskane wartości rezystancji dla badanych próbek zaprezentowano na rysunku 3. Wartości te potwierdzają barierowe działanie powłok z dodatkiem polisiloksanu KF 6000 w ciągu pierwszych 24 godzin kondycjonowania w medium korozyjnym. Wprowadzenie ksylitolu wpłynęło na zwiększenie początkowej wartości rezystancji powłoki z 66 do 424 $G\Omega \cdot \text{cm}^2$ dla powłok zawierających polisiloksan KF 6000 i z ok. 4 do 577 $M\Omega \cdot \text{cm}^2$ wytworzonych z udziałem glikolu polietylenowego. Po kilku dniach od zanurzenia próbek w 3,5% wag. NaCl wartość rezystancji powłok uległa ustabilizowaniu, a po 7 dniach osiągnęła wartość 18 $k\Omega \cdot \text{cm}^2$, 4 $M\Omega \cdot \text{cm}^2$,



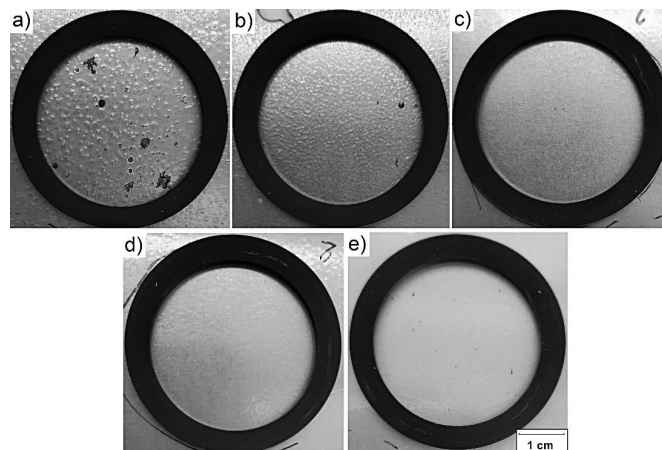
Rys. 2. Schematy zastępcze opisujące badane układy powłoka organiczna - metal: a) z jedną, b) z dwoma stałymi czasowymi.

Fig. 2. Equivalent diagrams which describe organic coating-metal systems: a) with one, b) with two time constants.



Rys. 3. Zależność rezystancji powłok (R_c) od czasu ekspozycji w 3,5% wag. NaCl.

Fig. 3. Relationship of coating resistance (R_c) to exposure time in 3.5% wt. NaCl.



Rys. 4. Wygląd próbek: a) L-IGG/AO, b) L-IGGX/AO, c) L-IGKF/AO, d) L-IGKFX/AO, e) L-B1530, po 7 dniowej (168 h) ekspozycji w 3,5% wag. NaCl

Fig. 4. Surface appearance of (a) L-IGG/AO, (b) L-IGGX/AO, (c) L-IGKF/AO, (d) L-IGKFX/AO, (e) L-B1530 samples, after 7 days (168 h) exposure in 3.5% wt. NaCl.

0,2 $\text{G}\Omega \cdot \text{cm}^2$ i 20,6 $\text{G}\Omega \cdot \text{cm}^2$ odpowiednio dla próbek L-IGG/AO, L-IGGX/AO, L-IGKF/AO oraz L-IGKFX/AO. W przypadku próbki referencyjnej rezystancja powłoki z początkowego poziomu ok. 2,5 $\text{G}\Omega \cdot \text{cm}^2$, po ustabilizowaniu układu ukształtowała się na poziomie 67 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$, co jest wartością plasującą się pomiędzy seriami próbek wytworzonych z i bez dodatku polisiloksanu KF 6000.

Zdjęcia próbek po zakończeniu testu zanurzeniowego przedstawiono na rysunku 4. Na powłokach zawierających glikol polietylenowy pojawiły się wyraźne uszkodzenia w postaci pęcherzy, natomiast próbki wytworzone z udziałem polisiloksanu KF 6000 nie uległy widocznym zmianom po 7 dniowej ekspozycji w roztworze NaCl, co świadczy o ich długotrwałych właściwościach ochronnych. Na próbce referencyjnej można zaobserwować niewielkie, punktowe ślady korozji, które są jednak znacznie mniejsze w porównaniu do obecnych na powłokach wytworzonych bez dodatku polisiloksanu KF 6000.

Wyniki uzyskane z testów zanurzeniowych oraz metodą EIS wykazują tę samą tendencję, potwierdzającą pozytywny wpływ ksytytolu oraz polisiloksanu na właściwości ochronne powłok. Test zanurzeniowy nie pozwala jednak w tak dokładny sposób zbadać odporności korozyjnej materiału jak technika EIS. Wyniki tego testu mogą się nieznacznie różnić w zależności od interpretacji osoby oceniającej zniszczenia. Technika EIS pozwala na wyeliminowanie czynnika ludzkiego oraz ilościowe scharakteryzowanie przebiegu procesów elektrochemicznych zachodzących w trakcie eksploatacji powłok.

4. Podsumowanie

W ramach przeprowadzonych badań oceniono zdolność ochronną powłok otrzymanych z niskotemperaturowych poliuretanowych lakierów proszkowych, które zostały usieciowane

opracowanymi, nowymi środkami sieciującymi zawierającymi ksytytol, zwiększający stopień rozgałęzienia oraz polisiloksan KF 6000 o właściwościach hydrofobowych. Pomiar właściwości fizyko-mechanicznych powłok potwierdzają ich bardzo dobrą odporność na uszkodzenia mechaniczne oraz charakter hydrofobowy. Większa hydrofobowość powłok zawierających polisiloksan przyczyniła się do zwiększenia zdolności ochronnych stali przed korozją, co zostało potwierdzone w testach zanurzeniowych oraz za pomocą analiz metodą EIS. Zwiększona zdolność ochrony przed mediami korozyjnymi opracowanych niskotemperaturowych lakierów proszkowych zawierających polisiloksan w porównaniu do próbek wytworzonych bez udziału tego modyfikatora oraz próbki lakieru wysokotemperaturowego wytworzonego na bazie surowców komercyjnych, pozwala na zastosowanie ich do zabezpieczania podłoży stalowych narażonych na wilgoć lub kontakt z wodą np. morską. Dodatkowym atutem jest niższa temperatura utwardzania opracowanych lakierów proszkowych (150°C) pozwalająca na zmniejszenie kosztów energetycznych zabezpieczenia powierzchni, ponieważ malowane elementy nie muszą być nagrzewane do tak wysokiej temperatury jak w przypadku klasycznych lakierów proszkowych (180-200°C), co ma szczególne znaczenie w przypadku zabezpieczania przedmiotów o grubych metalowych ściankach. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że systemy składające się z opracowanych powłok w połączeniu z podkładową antykorozyjną powłoką konwersyjną fosforanowo-cykonianową są w stanie zapewnić ochronę antykorozyjną stali eksploatowanej w środowisku o klasie korozyjności C5 przez okres 2-5 lat. W celu sprawdzenia czy ochrona w takim środowisku byłaby możliwa przez dłuższy czas np. 15-25lat, należałoby przeprowadzić badania w środowisku obojętnej solanki w komorze solnej oraz testy w komorze wilgotnościowej [16]. Jednak w tak wysoce korozyjnym środowisku, ochrona wyłącznie barierowa przez okres

czasu 15-25 lat może okazać się niewystarczająca. W takim przypadku może być konieczne zastosowanie antykorozyjnej powłoki podkładowej dodatkowo inhibitującej proces korozji w sposób elektrochemiczny.

BIBLIOGRAFIA

- [1] E. Spyrou, H.J. Metternich, R. Franke. 2003. „Isophorone diisocyanate in blocking agent free polyurethane powder coating hardeners: analysis, selectivity, quantumchemical calculations”. *Progress in Organic Coatings* 48 : 201–206. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(03\)00104-8](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(03)00104-8).
- [2] D.A. Wicks, Z.W. Wicks. 1999. „Blocked isocyanates III: Part A. Mechanisms and chemistry”. *Progress in Organic Coatings* 36 : 148–172. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(99\)00042-9](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(99)00042-9).
- [3] X. Tassel, D. Barbry, L. Tighzert. 2000. „A new blocking agent of isocyanates”. *European Polymer Journal* 36 : 1745–1751. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(99\)00271-2](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(99)00271-2).
- [4] N. Farshchi, M. Gedan-Smolka. 2020. „Polyurethane Powder Coatings: A Review of Composition and Characterization”. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 59 : 15121–15132. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02320>.
- [5] E. Spyrou. 2012. *Powder coatings chemistry and technology*. Vincentz Network GmbH, Hannover, 2012.
- [6] B. Pilch-Pitera, D. Czachor, K. Kowalczyk, E. Pavlova, J. Wojturski, Ł. Florczak, Ł. Byczyński. 2019. „Conductive polyurethane-based powder clear coatings modified with carbon nanotubes”. *Progress in Organic Coatings* 137 : 105367. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105367>.
- [7] D. Schütz, E. Riedl, R. Romirer, K. Hartmann, O. Sack. 2018. „A multi-method approach to quality control illustrated on the industrial powder coating process”. *Chemical Engineering Research and Design* 139 : 136–143. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.09.033>.
- [8] G. Merfeld, S. Mordhorst, R. Koeniger, A.E. Acar, C. Molaison, J. Suriano, P. Irwin, R.S. Warner, K. Gray, M. Smith, K. Kovaleski, G. Garrett, S. Finley, D. Meredith, M. Spicer, T. Naguy. 2005. „Development of low temperature curing, 120 degrees C, durable, corrosion protection powder coatings for temperature sensitive substrates”. *Journal of Coatings Technology and Research* 2 : 661–668. <https://doi.org/10.1007/BF02774595>.
- [9] E.P. Koumoulos, I.A. Kartsonakis, G. Vlachakis, M. Vlachakis, C.A. Charitidis. 2016. „Corrosion investigation and evaluation of mechanical and structural properties of powder coatings”. *International Journal of Structural Integrity* 7 : 2–24. <https://doi.org/10.1108/IJSI-11-2013-0040>.
- [10] B. Pilch-Pitera. 2014. „Polyurethane powder coatings containing polysiloxane”. 2014. *Progress in Organic Coatings* 77 : 1653–1662. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.05.021>.
- [11] B. Pilch-Pitera, Ł. Byczyński. 2016. „Study on the thermal behavior of new blocked polyisocyanates for polyurethane powder coatings”. *Progress in Organic Coatings* 101 : 240–244. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.08.013>.
- [12] B.V. Jegdić, J.B. Bajat, J.P. Popić, S.I. Stevanović, V.B. Mišković-Stanković. 2011. „The EIS investigation of powder polyester coatings on phosphated low carbon steel: The effect of NaNO₂ in the phosphating bath”. *Corrosion Science* 53 : 2872–2880. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.019>.
- [13] L. Lu, Q. Liu. 2021. „Synergetic effects of photo-oxidation and biodegradation on failure behavior of polyester coating in tropical rain forest atmosphere”. *Journal of Materials Science & Technology* 64 : 195–202. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.09.032>.
- [14] D. Zhang, H. Qian, L. Wang, X. Li. 2016. „Comparison of barrier properties for a superhydrophobic epoxy coating under different simulated corrosion environments”. *Corrosion Science* 103 : 230–241. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.11.023>.
- [15] J.-B. Jorcin, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet. 2006. „CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy”. *Electrochimica Acta* 51 : 1473–1479. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.128>.
- [16] Wymagania techniczne Qualisteelcoat, 2019, Zurich, Switzerland

KATARZYNA POJNAR^{1,2}

ORCID: 0000-0001-9877-7448

BARBARA PILCH-PITERA¹

ORCID: 0000-0002-2412-2219

DOMINIKA CZACHOR-JADACKA¹

ORCID: 0000-0001-5176-9459

ŁUKASZ FLORCZAK³

ORCID: 0000-0003-3368-275X

¹ Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Katedra Polimerów i Biopolimerów, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów² Szkoła Doktorska Nauk Inżynierjno-Technicznych, Politechnika Rzeszowska, al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów, e-mail: d521@stud.prz.edu.pl³ Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Fizycznej, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów

DOI: 10.15199/40.2022.7.3

Właściwości ochronne niskotemperaturowych poliuretanowych lakierów proszkowych na bazie żywic akrylowych

Protective properties of low temperature polyurethane powder coatings based on acrylic resins

Opracowano niskotemperaturowe powłoki proszkowe na bazie żywicy akrylowej, którą zsyntezowano przy użyciu metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA), metakrylanu metylu (MMA) i akrylanu n-butylu (BA). Jako środków sieciujących do otrzymania niskotemperaturowych lakierów proszkowych utwardzalnych w temperaturze 160°C użyto poliizocyanianów blokowanych oksydem butanonu (MEKO). Oceniono wpływ struktury chemicznej żywicy akrylowej na właściwości fizyko-mechaniczne usieciowanych powłok oraz porównano otrzymane parametry z wynikami badań próbek wytworzonych na bazie komercyjnej żywicy poliestrowej Siraes PE 6110. Zbadano właściwości powłok, takie jak: chropowatość, połysk, przyczepność do podłoża stalowego, twardość, odporność na zarysowanie, kąt zwilżania oraz odporność na ciecze. W celu zbadania odporności na media korozyjne wykonano testy zanurzeniowe w 3,5% roztworze NaCl oraz pomiary metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Powłoki wytworzone na bazie żywicy akrylowej charakteryzowały się lepszą odpornością na wodę, uszkodzenia mechaniczne i media korozyjne niż powstałe z wykorzystaniem komercyjnej żywicy poliestrowej.

Keywords: żywice akrylowe, niskotemperaturowe lakiery proszkowe, właściwości ochronne

In this study, low temperature powder coatings based on acrylic resin were developed. Acrylic resins were synthesized using 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), methyl methacrylate (MMA) and n-butyl acrylate (BA). Butanone oxime (MEKO) blocked polyisocyanates was chosen as crosslinking agents. The coatings were cured at 160°C. The influence of the acrylic resin structure on the physical-mechanical properties such as roughness, gloss, adhesion to steel surface, hardness, scratch resistance, contact angle and liquid resistance was investigated. These results were compared with the polyurethane powder coatings based on polyester resin Siraes PE 6110 was investigated. The protective properties of polyurethane powder coatings based on acrylic resin were tested by the immersion in a 3.5% NaCl solution and by the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) method. The coatings manufactured based on the acrylic resin had better resistance to water, mechanical damage and corrosive media than those produced using commercial polyester resin.

Słowa kluczowe: acrylic resins, low-temperature powder coatings, protective properties

Mgr inż. Katarzyna Pojnar w 2020 r. ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej. Jest doktorantką w Katedrze Polimerów i Biopolimerów tej uczelni. Tematyka badań: badania nad syntezą żywic akrylowych do lakierów proszkowych.

Katarzyna Pojnar, M.Sc. graduated from the Faculty of Chemistry, Rzeszow University of Technology in 2020. She is a PhD student in the Department of Polymers and Biopolymers of this university. Research topics: research on the powder coatings based on acrylic resins.

E-mail: d521@stud.prz.edu.pl

Dr hab. Barbara Pilch-Pitera, prof. PRZ, jest pracownikiem Katedry Polimerów i Biopolimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej. Tematyka badań: polimery, tworzywa sztuczne, farby, lakiery, powłoki polimerowe.

Barbara Pilch-Pitera, PhD, DSc, Professor at the Faculty of Chemistry, Rzeszow University of Technology, is an employee of the Department of Polymers and Biopolymers of the Faculty of Chemistry. Research topic: polymers, plastics, paints, varnishes, polymer coatings.

E-mail: barbpi@prz.edu.pl

Mgr inż. Dominika Czachor-Jadacka w 2018 r. ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej. Jest doktorantką w Katedrze Polimerów i Biopolimerów tej uczelni. Tematyka badań: niskotemperaturowe lakiery proszkowe.

Dominika Czachor-Jadacka, M.Sc. graduated from the Faculty of Chemistry, Rzeszow University of Technology in 2018. She is a PhD student at the Department of Polymers and Biopolymers of this university. Research topic: low-temperature powder coatings.

E-mail: d440@stud.prz.edu.pl

Dr inż. Łukasz Florczak w 2012 r. ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej. W 2018 r. uzyskał stopień doktora nauk chemicznych na tym samym wydziale. Obecnie pracuje w Katedrze Chemii Fizycznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej. Specjalność: elektrochemia stosowana.

Dr Eng. Łukasz Florczak graduated from the Faculty of Chemistry at the Rzeszow University of Technology in 2012. In 2018, he obtained a PhD in chemical sciences at the same faculty. Currently, he works at the Department of Physical Chemistry at the Faculty of Chemistry of the Rzeszow University of Technology. Specialty: applied electrochemistry.

E-mail: l.florczak@prz.edu.pl

■ Otrzymano / Received: 30.05.2022. Przyjęto / Accepted: 15.06.2022

1. Wprowadzenie

Rynek farb i lakierów stoi przed wyzwaniem konieczności opracowywania nowych materiałów powłokotwórczych, spełniających nie tylko coraz większe wymagania klientów, ale także obecnie obowiązujące normy, wymagania techniczne, zgodnych z regulacjami prawnymi i dyrektywami. Jedną z nich jest Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2004/42/WE z dnia 21 kwietnia 2004 r. dotycząca ograniczeń emisji lotnych związków organicznych w wyniku stosowania rozpuszczalników organicznych w niektórych farbach i lakierach (lotne związki organiczne – LZO, ang. *volatile organic compounds* – VOC) [1]. Lakiery proszkowe ze względu na wchodzące w ich skład wyłącznie wysokowrzące związki stałe (o temperaturze wrzenia powyżej 250°C) nie emitują lotnych związków organicznych [2]. Nie wymagają ponadto zabezpieczenia przed rozwojem mikroorganizmów w opakowaniach przez dodawanie substancji biobójczych (tzw. biocydów *in can*), co jest konieczne w przypadku wyrobów wodorozcieńczalnych. Biocydy mogą migrować na powierzchnię powłok, a wyplukiwane przez wodę przedostają się do środowiska, zatrzymując wody. Ochrona wód jest objęta Dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2000/60/WE [3]. Spełnianie przez lakiery proszkowe wymagań ujętych w obecnych regulacjach prawnych i dyrektywach, a także wymagań technicznych związanych z konkretnymi zastosowaniami przyczynia się do coraz szybszego rozwoju w tym zakresie oraz poszerzenia możliwości zastosowania tam, gdzie dotychczas stosowano wyłącznie wyroby ciekłe.

Pierwsze termoutwardzalne powłoki proszkowe, stosowane w celu ochrony metali przed korozją, były oparte na żywicach epoksydowych [4]. Oprócz bardzo dobrej adhezji do podłoża wykazywały one jednak słabą odporność na światło, co ogranicza ich zastosowanie do miejsc o małym dostępie światła, np. wewnątrz pomieszczeń [5]. Powłoki proszkowe oparte na żywicach poliestrowych sieciowane za pomocą izocyjanuranu triglicydyłu (TGIC), pomimo że wykazywały znakomite właściwości mechaniczne, wysoką stabilność termiczną oraz bardzo dobrą odporność na czynniki atmosferyczne, zostały wycofane w Europie, Japonii i USA ze względu na dużą toksyczność TGIC [3, 6]. Z tego powodu coraz więcej badań prowadzonych jest w celu opracowywania nowych, nietoksycznych środków sieciujących do wyrobów na bazie żywic poliestrowych [7]. Oprócz opracowanych już środków sieciujących, zawierających grupy epoksydowe czy hydroksylowe, jednym z rozwiązań są blokowane poliizocyjaniany. Ich istotną zaletą jest możliwość sieciowania powłok w temperaturze poniżej 160°C, co pozwala na zastosowanie tego typu powłok na materiałach o słabszej odporności termicznej, takich jak tworzywa sztuczne, płyty MDF czy kompozyty. W zależności od struktury chemicznej środka blokującego poliizocyjanian proces odblokowania może przebiegać w temperaturze od 130 do 200°C [8–9]. Typowe wyroby proszkowe sieciowane za pomocą blokowanych poliizocyjanianów mogą zawierać żywicę poliestrową lub akrylową z grupami hydroksylowymi. Podczas utwardzania powłoki pod wpływem ogrzewania następuje odblokowanie poliizocyjanianu i zachodzi reakcja sieciowania pomiędzy grupami izocyjanianowymi poliizocyjanianu i hydroksylowymi pochodzącymi od żywicy, w wyniku której tworzą się wiązania uretanowe (–NH–CO–O–). Od powstających uretanowych wiązań sieciujących pochodzi nazwa tego typu lakierów. Poliuretanowe lakiery proszkowe charakteryzują się dobrymi właściwościami użytkowymi: dobrą elastycznością, przyczepnością do różnego typu powierzchni, odpornością na ścieranie i zarysowanie, a także doskonałą odpornością na promieniowanie UV [8]. Żywice akrylowe, w odróżnieniu od poliestrowych, mają grupy funkcyjne rozmieszczone na całej długości łańcucha, a nie tylko na jego końcach, co w konsekwencji prowadzi do uzyskania powłok o większej gęsto-

ści usieciowania [10]. Ze względu na brak wiązań podatnych na hydrolizę są bardziej odporne na wodę oraz kwasy i zasady niż żywice poliestrowe. Poliuretanowe powłoki proszkowe na bazie żywic akrylowych charakteryzują się wysoką odpornością na warunki atmosferyczne oraz dobrymi właściwościami mechanicznymi. Estetyczny wygląd, wysoka odporność na zarysowanie oraz uderzenia piasku i kamieni sprawiają, że są one stosowane jako bezbarwne lakiery samochodowe (jako transparentna warstwa nawierzchniowa) oraz do zabezpieczania zewnętrznych konstrukcji architektonicznych [11].

Powłoki poliuretanowo-akrylowe mają również pewne wady, które wynikają ze stosunkowo dużej sztywności żywic akrylowych. Odpowiednia modyfikacja żywic może przyczynić się do zwiększenia elastyczności powłok, a także polepszenia innych właściwości, takich jak: odporność na czynniki atmosferyczne i wodę, stabilność termiczna czy ochrona przed korozją. Jednym z rozwiązań jest wbudowanie w strukturę powłoki segmentów łańcucha zawierających atomy krzemu, np. polisiloksanowych. Wyższa energia wiązań Si–O (452 kJ/mol) w porównaniu z energią innych wiązań występujących w strukturze akrylanów: C–C (347 kJ/mol), C–H (415 kJ/mol) i C–O (360 kJ/mol) przyczynia się do zwiększenia odporności termicznej, wytrzymałości mechanicznej i odporności na czynniki atmosferyczne [12]. Modyfikatory zawierające krzem charakteryzują się niską wartością swobodnej energii powierzchniowej (SEP), mieszczącej się w zakresie 21–22 mJ/m², w porównaniu z poliuretanami, w wypadku których SEP przyjmuje wartość 40–42 mJ/m² [11–13]. Im wartość SEP modyfikatora jest niższa, tym silniejszy jest wzrost hydrofobowości powłoki.

W celu polepszenia właściwości powłok powstałych w wyniku usieciowania niskotemperaturowych lakierów proszkowych na bazie żywic poliestrowych w ramach wcześniejszych badań autorskich opracowano środki sieciujące zawierające wbudowane segmenty polisiloksanowe [14]. Niemniej jednak nie tylko środki sieciujące mają decydujący wpływ na właściwości ochronne powłok. Istotny jest także dobór odpowiedniej żywicy. Celem badań przeprowadzonych w ramach prezentowanej pracy było opracowanie niskotemperaturowych lakierów proszkowych na bazie żywicy akrylowej zawierającej grupy hydroksylowe, które ulegają usieciowaniu za pomocą blokowanych poliizocyjanianów. Właściwości ochronne powłok oceniono, wykonując pomiary parametrów fizyko-mechanicznych, badania odporności na cieple i zanurzenie w 3,5% roztworze NaCl oraz metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). W celu porównania właściwości ochronnych niskotemperaturowych powłok poliuretanowych na bazie żywicy akrylowej z wytworzonymi z udziałem żywicy poliestrowej jako środków sieciujących do badań użyto blokowanych poliizocyjanianów o takiej samej strukturze chemicznej.

2. Charakterystyka surowców i metodyka prowadzenia badań

2.1. Surowce

Surowcami użytymi do syntezy żywicy akrylowej były: metakrylan 2-hydroksyetylu (HEMA; Merck, Niemcy), metakrylan metylu (MMA; Sigma Aldrich, Niemcy), akrylan n-butyłu (BA; Sigma Aldrich, Niemcy) oraz azoisobutyronitryl (AIBN; Sigma Aldrich, Niemcy). Do syntezy blokowanych poliizocyjanianów użyto następujących surowców: diizocyjanianu izoforonu (IPDI; Evonik Industries, Niemcy), dilaurynianu dibutylocyny (Sigma Aldrich, Szwajcaria), gliceryny (Chempur, Polska), glikolu polioksyetylenowego o Mn = 300g/mol (Avantor Performance Materials Poland, Polska), α,ω -bis(hydroksyetylenooksypropyleno)olidimetylosiloksanu (KF-6000) o L_{OH} = 120 mg KOH/g (Shin-Etsu, Japonia), środka blokującego – oksymu butanonu (MEKO; TCI, Japonia). Zastosowano także: blokowany poliizocyjanian Vestagon B 1530 (Evonik Industries, Niemcy), żywicę poliestrową Siraless PE 6110 (L_k: 4–8 mg KOH/g,

L_{OH} : 30–45 mg KOH/g; Sir Industriale, Włochy), środek zwiększający rozlewność Resiflow PV 88 (Worlee Chemie GmbH, Niemcy), benzoinę jako środek ułatwiający odgazowanie (Sigma Aldrich, Szwajcaria).

2.2. Metodyka prowadzenia syntez żywic akrylowych

Reakcję prowadzono w kolbie trójściennej o pojemności 250 ml, wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło magnetyczne z ogrzewaniem oraz rurkę z wlotem azotu (reakcja jest wrażliwa na inhibicję tlenową). Do syntezy żywicy akrylowej użyto: 1 mola metakrylanu 2-hydroksyetylu, 5 moli metakrylanu metylu (MMA), 2 moli akrylanu n-butylu (BA) oraz azoisobutyronitrylu (AIBN) jako inicjatora reakcji polimeryzacji rodnikowej w ilości 0,14 mola. Mieszaninę reakcyjną intensywnie mieszano i utrzymywano w temperaturze 80°C przez godzinę. Po tym czasie zaobserwowano gwałtowny wzrost lepkości, świadczący o przebiegu reakcji polimeryzacji. Lepką mieszaninę wylano do formy teflonowej, szczelnie zamknięto i umieszczono w piecu w temperaturze 80°C w celu zakończenia procesu polimeryzacji. Czas polimeryzacji w formie wynosił 1 h. Następnie formę schłodzono, wyjęto zestaloną żywicę i zmielono. Żywicę oznaczono symbolem HEMA/5MMA/2BA, którego poszczególne człony pochodzą od nazw i zawartości monomerów użytych do jej syntezy.

2.3. Skład chemiczny blokowanych poliizocyjanianów

Jako środków sieciujących użyto poliizocyjanianów zablokowanych oksymem butanonu (PIC). Metodykę ich syntezy opisano we wcześniejszej pracy [13]. Poliizocyjaniany oznaczono symbolami IGGE lub IGKF, utworzonymi od pierwszych liter nazw substratów wchodzących w ich skład: „I” od IPDI, „G” od gliceryny, „GE” od glikolu polioksyetylenowego, zaś „KF” od α, ω -bis(hydroksyetylenooksypropyleno)polidimetylosiloksan (KF-6000). Jakościowo-ilościowy skład blokowanych poliizocyjanianów przedstawiono w tabeli 1.

2.4. Wytworzenie lakierów proszkowych i powłok

Do wytworzenia lakierów proszkowych użyto: zsyntezowanej żywicy akrylowej ($L_{OH} = 40$ mg KOH/g) HEMA/5MMA/2BA lub komercyjnej żywicy poliestrowej Sirales PE 6110 i blokowanych poliizocyjanianów jako środków sieciujących, których skład opisano w podrozdziale 2.3, oraz standardowego, wysokotemperaturowego poliizocyjanianu Vestagon B 1530. Użyto dodatkowo środka zwiększającego rozlewność Resiflow PV 88 oraz benzoiny jako środka ułatwiającego odgazowanie. Ilość użytych środków sieciujących obliczono na podstawie wartości L_{OH} żywicy akrylowej lub poliestrowej tak, aby stosunek molowy grup –NCO do grup –OH wynosił 1 : 1. Wszystkie składniki zmieszano i wstępnie zmielono, a następnie wytłaczano za pomocą dwuślankowej wytłaczarki współbieżnej EHP 2 x 12 Sline firmy Zamak (Polska). Temperatura poszczególnych stref w wytłaczarce była następująca: strefa I: 95°C, strefa II: 110°C, strefa III: 120°C, łącznik: 125°C. Prędkość obrotowa ślimaków wynosiła 100 obr./min. Po wytłaczaniu mieszaninę schłodzono, zmielono i przesiano przez sito o średnicy oczek 100 μ m. Powierzchnię metalowych płytek oczyszczono, odtłuszczono i poddano konwersji fosforanowo-cykonowej w 1,5% roztworze Eskaphor Z 2000 C. Wytworzone lakiery proszkowe nanoszono na wysuszone płytki stalowe metodą elektrostatyczną Corona przy użyciu pistoletu PEM X1 firmy Wagner (Alstatten, Szwajcaria). Parametry napyłania były następujące: napięcie na elektrodzie wynosiło 60 kV, a natężenie prądu – 30 μ A. Powłoki utwardzono w temperaturze 160°C przez

Tabela 1. Skład chemiczny blokowanych poliizocyjanianów
Table 1. Chemical composition of blocked polyisocyanates

Symbol blokowanego poliizocyjanianu	Surowiec				
	IPDI [mol]	gliceryna [mol]	KF-6000 [mol]	glikol polioksyetylenowy (Mn = 300g/mol) [mol]	oksym butanonu [mol]
IGGE	0,25	0,0767	-	0,01	0,29
IGKF	0,25	0,0767	0,01	-	0,27

20 min. Wytworzone lakiery proszkowe oznaczono symbolami rozpoczynającymi się od litery „L”, natomiast ich kolejne człony pochodzą od symbolu środka sieciującego (IGGE lub IGKF) oraz rodzaju użytej żywicy: akrylowej (HEMA/5MMA/2BA) lub poliestrowej (Sirales PE 6110).

2.5. Charakterystyka otrzymanych lakierów i powłok lakierniczych

Test polimeryzacji

Test polegał na lekkim pocieraniu powłok wacikiem nasączonym ketonem metylowo-etylowym (MEK): tam i z powrotem po 30 razy w każdym kierunku. Powłoki oceniano na podstawie wytycznych zawartych w wymaganiach technicznych znaku jakości Qualisteelcoat [15]. Po 30 minutach od wykonania potarc dokonało się oceny próbek, które sklasyfikowano według następujących kryteriów:

1. powłoka jest matowa i miękka,
2. powłoka jest matowa i daje się zarysować paznokciem,
3. niewielka utrata połysku,
4. brak zauważalnych zmian.

Test polimeryzacji przeprowadzono dwukrotnie dla każdej z powłok.

Rozlewność

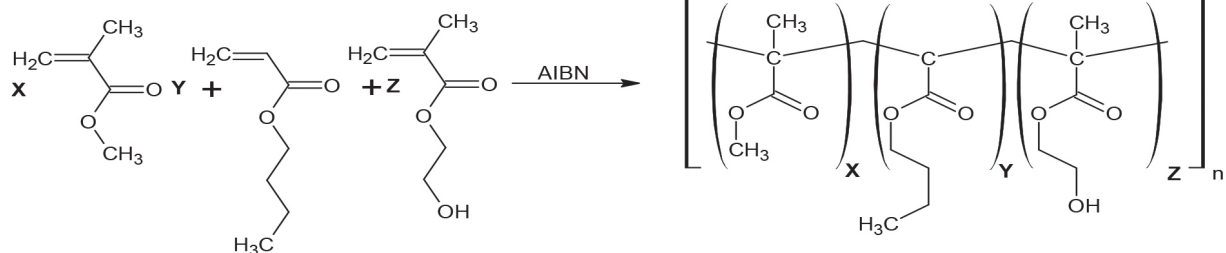
Zgodnie z normą PN-EN ISO 8130-11 w stalowych płytkach testowych wytłoczono wgłębienia o głębokości 6,5 mm i średnicy 25 mm. Próbkę lakieru proszkowego o masie 0,5 g umieszczono w zagłębieniu. Płytki testowe z próbkami lakierów trzymano przez 20 min w piecu w temperaturze 160°C pod kątem 60° od poziomu. Po schłodzeniu określono rozlewność lakierów jako odległość pomiędzy dolną krawędzią otworu a najdalej położonym punktem, do którego dopłynął stopiony lakier proszkowy.

Chropowatość

Badanie przeprowadzono metodą profilową za pomocą miernika Mar SurfPS1 firmy Mahr GmbH Göttingen, zgodnie z normą PN-EN ISO 12085. Pomiaru wykonano w temperaturze $21 \pm 0,1^\circ\text{C}$, $L_f = 5600$ mm, $L_c = 0,800 \times 5N$. Za pomocą głowicy przesuwającej się po powierzchni powłoki mierzono dwa podstawowe parametry chropowatości: R_a (średnie arytmetyczne odchylenie od linii bazowej, wyrażone w μ m) oraz R_z (średnią arytmetyczną pięciu najwyższych wzniesień profilu pomniejszoną o średnią arytmetyczną pięciu najniższych głębokości profilu, wyrażoną w μ m). Pomiaru przeprowadzono w dziesięciu różnych miejscach na powierzchni tej samej powłoki. Wynik końcowy stanowił średnią arytmetyczną tych pomiarów.

Połysk

Pomiaru połysku dokonano przy użyciu połyskomierza micro-Tri-gloss- μ firmy BYK-Gardner, zgodnie z wytycznymi normy PN-EN ISO 2813. Pod uwagę wzięto pomiary intensywności odbitego od powłoki światła padającego pod kątem 60°. Dla każdej próbki wykonano po dziesięć pomiarów. Za wynik końcowy przyjęto średnią arytmetyczną uzyskanych wyników.



Rys. 1. Schemat reakcji polimeryzacji żywicy akrylowej

Fig. 1. Schematic of the acrylic resin polymerization reaction

Odporność na zarysowanie

Próbki powłok poddano próbie zarysowania obciążoną stalową igłą za pomocą manualnego testera Clemena firmy Elcometer, zgodnie z normą PN-EN ISO 1518. Badanie polegało na przesuwaniu próbki igłą umieszczoną na stoliku pomiarowym pod stalową igłą. Podczas przesuwania próbki igła poruszała się po jej powierzchni ze stałym naciskiem. Gdy igła nie pozostawiła śladu zarysowania na powłoce, zwiększano jej obciążenie o 50 g i powtarzano badanie aż do momentu zarysowania powłoki. Za wynik końcowy przyjęto najmniejsze obciążenie igły, przy którym nastąpiło zarysowanie powłoki. Pomiaru dokonano na trzech próbkach każdego rodzaju. Jeśli wyniki dla tych trzech próbek się nie różniły, przyjmowano uzyskaną wartość jako wynik końcowy.

Przyczepność do podłoża stalowego

Badanie przyczepności do podłoża stalowego przeprowadzono metodą siatki nacięć, zgodnie z normą PN-EN ISO 2409. Nacięcia wykonywano prostopadle do siebie specjalnym nożem wyposażonym w sześć okrągłych ostrzy o rozstawie 2 mm, tak aby utworzyły siatkę kwadratów. Powierzchnię oczyszczono szczotką w celu usunięcia drobnych odłamków powstałych podczas wykonywania nacięć. Następnie przyklejono taśmę samoprzylepną o szerokości 50 mm i znormalizowanej sile odrywania. Po 5 min zrywano taśmę i oceniano wygląd siatki, który klasyfikowano w skali od 0 do 5, gdzie 0 oznaczało brak śladów innych niż ślady noża, natomiast 5 – prawie całkowite lub zupełne oderwanie powłoki. Test powtórzono dwukrotnie dla każdego rodzaju powłoki.

Twardość

Twardość powłok badano za pomocą wahadła Königa firmy BYK-Gardner, zgodnie z wytycznymi normy PN-EN ISO 1522. Obliczają ją na podstawie czasu zaniku oscylacji wahadła umieszczonego na badanej próbce w odniesieniu do stałej szklanej, zgodnie ze wzorem:

$$X = \frac{\text{czas zaniku oscylacji wahadła dla badanej próbki}}{\text{stała szklana}} \quad (1)$$

Stała szklana wynosiła 171 s. Dla każdej serii powłok wykonano po trzy pomiary. Za wynik końcowy przyjęto średnią arytmetyczną uzyskanych wyników.

Kąt zwilżania

Kąt zwilżania jest to kąt utworzony pomiędzy powierzchnią badanej powłoki a styczną do powierzchni kropli pomiarowej osadzonej na powłoce, w miejscu styku trzech faz: stałej, ciekłej i gazowej. Kąt zwilżania zmierzono przy użyciu goniometru optycznego OCA 15 wyposażonego w moduł do automatycznego dozowania kropli firmy Data Physics, zgodnie z normą PN-EN 828. Pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Kontury kropli i kąt zwilżania wy-

znaczono przy użyciu oprogramowania komputerowego SCA20U. Dla każdej badanej powłoki wykonano po dziesięć pomiarów. Jako wynik końcowy przyjęto średnią arytmetyczną tych pomiarów.

Odporność na ciecz

Za pomocą pipety naniesiono na pomalowane płytki krople następujących cieczy: oleju napędowego, biodiesla, etanolu, izopropanolu, 5% roztworu wodorotlenku sodu oraz 10% roztworu kwasu siarkowego (VI). Po naniesieniu kropli cieczy badane próbki przykryto szalkami Petriego. Po upływie 10 min krople wytarto do sucha ręcznikiem papierowym, zgodnie z normą PN-EN ISO 2812-4. Oceniono wizualnie różnice pomiędzy obszarem nieeksponowanym i narażonym na działanie cieczy.

Odporność na zanurzenie w roztworze NaCl

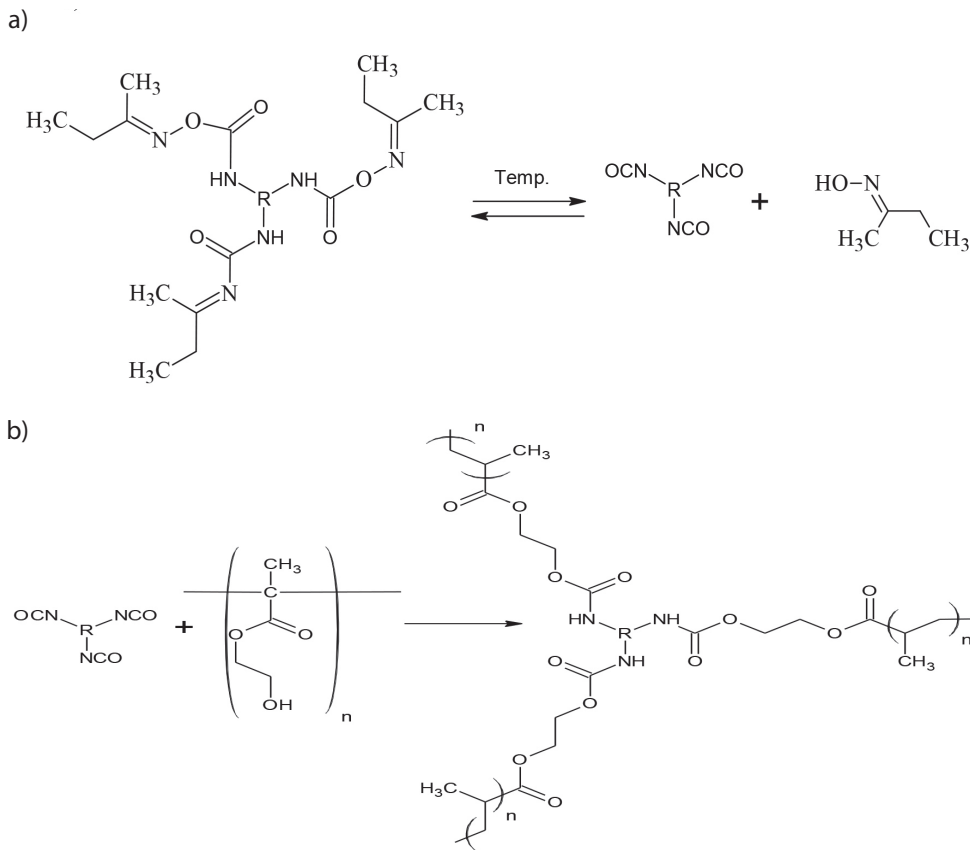
Na badanych powłokach, zgodnie z normą PN-EN ISO 17872, wykonano nacięcia w kształcie litery X przez powłokę aż do metalu przy użyciu specjalnego noża, tak aby końce nacięć znajdowały się 20 mm od krawędzi płytki. Następnie próbki umieszczano w 3,5% roztworze NaCl na 720 h, zgodnie z wytycznymi normy PN-EN ISO 2812-1. Oceny zniszczeń po ekspozycji na roztwór NaCl dokonano według normy PN-EN ISO 4428 1-10.

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS)

Badania elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) prowadzono w roztworze 3,5% wag. NaCl, w temperaturze pokojowej przez siedem dni. Elektrode roboczą (WE) stanowił wyizolowany fragment powierzchni próbki o średnicy 35 mm (pow. 9,62 cm²), elektrodę odniesienia (RE) – nasycona elektroda chlorosrebrowa (Ag|AgCl|KCl(nas.), +0,197 V wzgl. NEW), a elektrodę pomocniczą (CE) – siatka platynowa o pow. 20 cm². Stosowano napięciowy sygnał wzbudzenia o amplitudzie 10 mV (rms) i częstotliwości w zakresie od 100 kHz do 100 mHz. Dopasowanie układu zastępczego do otrzymanych danych pomiarowych wykonano w programie ZSimp Win 3.21 (Echem Software, USA).

3. Wyniki przeprowadzonych badań i dyskusja

Celem badań było opracowanie syntezy żywicy akrylowej i wytworzenie z jej udziałem niskotemperaturowych lakierów proszkowych. Jako środków sieciujących użyto poliizocyanianów, które zostały zablokowane oksymem butanonu (MEKO). W celu porównania wpływu struktury żywicy akrylowej na właściwości ochronne wytworzonych powłok wykonano lakiery proszkowe na bazie komercyjnej żywicy poliestrowej o takiej samej zawartości grup hydroksylowych. Lakiery napyłono na blaszki testowe i utwardzono w temperaturze 160°C. Dokonano oceny właściwości lakierów oraz parametrów fizyko-mechanicznych powłok, takich jak: rozlewność, kąt zwilżania, odporność na wybrane cieczy oraz zdolność ochrony przed korozją.



Rys. 2. Schemat reakcji zachodzących podczas procesu sieciowania powłok: a) etap I – odblokowanie poliizocyjanianu z utworzeniem poliizocyjanianu zawierającego wolne grupy izocyjanianowe, b) etap II – reakcja odblokowanych grup izocyjanianowych z grupami hydroksylowymi żywicy akrylowej

Fig. 2. Scheme of reactions occurring during crosslinking of coatings: a) stage I – deblocking of the polyisocyanate with the formation of a polyisocyanate containing free isocyanate groups, b) stage II – reaction of the unblocked isocyanate groups with hydroxyl groups of acrylic resin

Żywice akrylowe otrzymano w reakcji polimeryzacji wybranych monomerów akrylowych. Jako składnika podstawowego użyto metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA), który był źródłem grup hydroksylowych. Podczas procesu utwardzania grupy hydroksylowe reagowały z grupami izocyjanianowymi środka sieciującego, tworząc usieciowaną strukturę powłoki. Liczba hydroksylowa komercyjnych żywic akrylowych lub poliestrowych stosowanych do poliuretanowych farb proszkowych mieści się w zakresie 30–70 mg KOH/g [16, 17]. Ilość HEMA dobrano tak, aby liczba hydroksylowa żywicy wynosiła 40 mg KOH/g. Do badań porównawczych wytypowano żywicę poliestrową Sirales PE 6110 o liczbie hydroksylowej mieszczącej się w zakresie 30–45 mg KOH/g, w którym zawierała się także wartość liczby hydroksylowej żywicy akrylowej. W celu zapewnienia odpowiedniej elastyczności żywicy jako jeden z monomerów do syntezy zastosowano akrylan n-butyłu (BA). Odpowiednią sztywność żywicy uzyskano dzięki obecności grup metylowych w łańcuchu głównym, pochodzących od metakrylanu metylu (MMA). Schemat reakcji zachodzącej podczas syntezy żywicy akrylowej przedstawiono na rys. 1.

W kolejnym etapie na bazie zsyntezowanej żywicy akrylowej HEMA/5MMA/2BA lub poliestrowej Sirales PE 6110 i poliizocyjanianowych środków sieciujących (IGGE lub IGKF) wykonano proszkowe kompozycje lakiernicze. W skład blokowanych poliizocyjanianów wchodziły: cykloalifatyczny diizocyjanian izoformonu (IPDI), gliceryna oraz glikol polioksyetylenowy lub polisiloksan KF6000. Powłoki usieciowane poliizocyjanianami na bazie IPDI mają mniejszą tendencję do żółknięcia pod wpływem światła niż wytworzone z udziałem diizocyjanianów aromatycznych, w związku z tym mogą być stosowane na zewnątrz, przy bezpośredniej ekspozycji na warunki atmosferyczne. W celu zwiększenia funkcyjności poliizocyjanianów użyto gliceryny. Polisiloksan KF-6000 pełnił funkcję modyfikatora wpływającego na poprawę właściwości fizyko-chemicznych powłok. Jako środek blokujący PIC zastosowano oksym butanonu (MEKO), który podczas pierwszego etapu utwardzania powłoki w temperaturze

160°C ulegał odblokowaniu, zgodnie z reakcją przedstawioną na rys. 2a (etap I). Po odblokowaniu grupy hydroksylowe żywicy reagowały z grupami izocyjanianowymi (–NCO) powstałymi w wyniku odblokowania poliizocyjanianu (rys. 2b, etap II).

W przypadku standardowych poliuretanowych lakierów proszkowych wytworzonych z udziałem komercyjnych poliizocyjanianów jako środków sieciujących temperatura utwardzania powłoki mieści się w zakresie od 170 do 210°C, natomiast czas utwardzania wynosi od 5 do 25 min w zależności od struktury chemicznej poliizocyjanianu i środka blokującego (tabela 2) [18, 19].

Tabela 2. Temperatura i czas utwardzania przy zastosowaniu komercyjnych środków sieciujących

Table 2. Temperature and curing time using commercial crosslinking agents

Środek sieciujący	Temperatura utwardzania [°C]	Czas utwardzania [min]
Vestagon B 1530	180	20
	200	10
Vestagon B 1400	170	25
	210	6
Vestagon BF 1320	170	20
	210	5
Vestagon BF 1540	170	25
	210	8

W podobnych warunkach utwardzają się powłoki usieciowane poliizocyjanianami otrzymanymi w wyniku biuretyzacji IPDI zablokowane ε-kaprolaktamem (czas utwardzania: 15–20 min, temperatura utwardzania: 180–200°C), opracowane w ramach wcześniejszych prac autorskich [20, 21]. Zastosowanie oksymu acetonu lub oksymu 2-butanonu jako środków blokujących skutkuje obniżeniem temperatury odblokowania poliizocyjanianów [13, 22].

Tabela 3. Zestawienie parametrów fizyko-mechanicznych wytworzonych powłok
Table 3. Summary of physical-mechanical parameters of the powder coatings

Parametr fizyko-mechaniczny	Powłoka				
	L_B1530/SIRALES ^a	L_IGGE/SIRALES	L_IGGE/HEMA/5MMA/2BA	L_IGKF/SIRALES	L_IGKF/HEMA/5MMA/2BA
Rozlewność [mm]	7,0	0	0	10	15
Chropowatość: R_a i R_z	0,20	2,19	2,01	0,43	0,63
	1,06	8,29	8,09	2,21	3,92
Połysk 60° [GU]	88,2	47,5	50,2	90,5	74,1
Przyczepność do podłoża [0 – dobra, 5 – zła]	0	1	1	0	0
Liczba oscylacji i twardość względna	150	43	89	140	150
	0,88	0,25	0,52	0,82	0,88
Odporność na zarysowanie [g]	350	400	450	450	500
Kąt zwilżania [stopni]	82,9	85,9	83,8	97,8	102,35

^a Wyniki uzyskane w ramach wcześniejszych badań [9].



Rys. 3. Próbkki lakierów po przeprowadzeniu testu rozlewności

Fig. 3. Powder clear coatings samples after flowability test

W wypadku stosowania oksymu acetonu lub oksymu 2-butanonu jako środków blokujących powłoka utwardza się w temperaturze odpowiednio 150 lub 160°C w czasie 20 min. Lakiery, których temperatura utwardzania nie przekracza 160°C, kwalifikowane są jako niskotemperaturowe – można nimi zabezpieczać materiały wrażliwe na działanie wysokiej temperatury, takie jak płyty MDF czy tworzywa sztuczne [20–23].

W wyniku stopienia i usieciowania lakierów otrzymano przezroczyste powłoki, które sezonowano przez 24 h, a następnie zbadano ich parametry fizyko-mechaniczne. W tabeli 3 zestawiono uzyskane wyniki. W celu oceny stopnia usieciowania powłoki przeprowadzono test polimeryzacji, zgodnie z wymaganiami technicznymi Quali-steelcoat [14]. Nie wykazano zauważalnych zmian po przetarciu próbek tam i z powrotem po 30 razy w każdym kierunku wacikiem nasączonym ketonem metyloowo-etylowym (MEK), co świadczy o całkowitym usieciowaniu wszystkich próbek.

Najniższe parametry R_a i R_z chropowatości oraz najwyższe wartości połysku (90 GU) uzyskano w wypadku powłoki L_IGKF/SIRALES. Lakiery zawierające glikol polioksyetylenowy w strukturze poliizocyjanianu mają słabą rozlewność, co doprowadziło do uzyskania powłok o wyższej chropowatości. Ze wzrostem chropowatości maleje połysk, co skutkuje otrzymaniem powłok charakteryzujących się półpołyskiem o drobnej strukturze. Mniejsza rozlewność

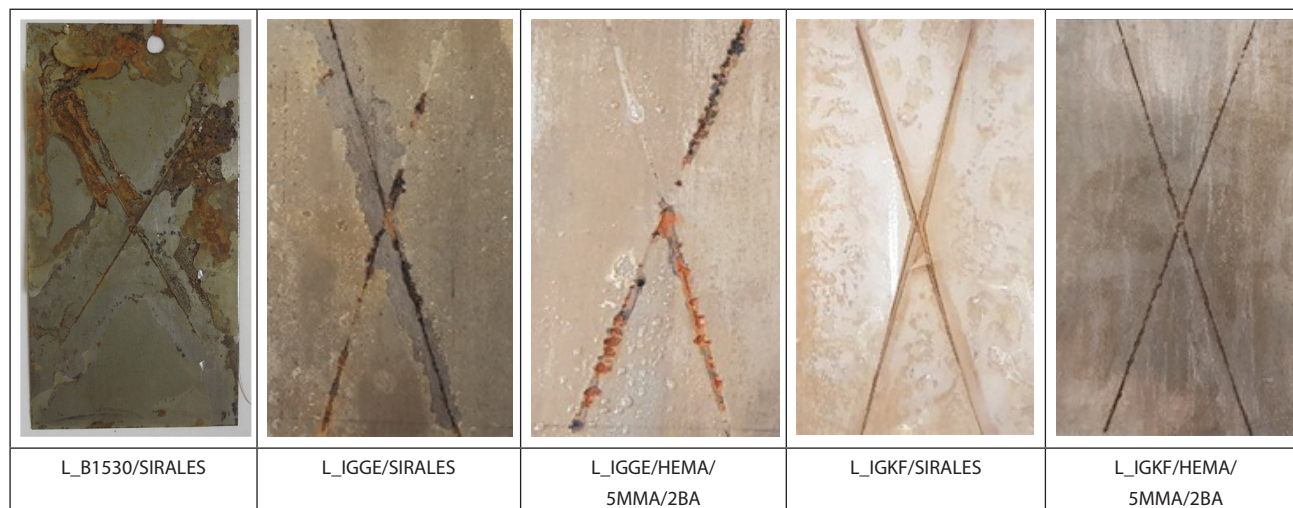
lakierów zawierających poliizocyjaniany zsyntezowane z udziałem glikolu polioksyetylenowego jest konsekwencją większej lepkości tych poliizocyjanianów w porównaniu z otrzymanymi z dodatkiem polisiloksanu KF-6000. Używając jako środka sieciującego IGKF, otrzymano gładkie powłoki o wysokim połysku. Wyniki badania rozlewności lakierów przedstawiono na rys. 3.

Wykonując badania przyczepności powłok do podłoża stalowego, na powierzchni próbek L_IGGE/HEMA/5MMA/2BA i L_IGGE/SIRALES zaobserwowano niewielkie odprysnięcia powłoki na krawędziach siatki nacięć, jednak całkowita powierzchnia uszkodzeń nie była większa niż 5%, co pozwoliło przypisać im stopień $G_t = 1$ w skali od 0–5. Powłoki usieciowane poliizocyjanianem Vestagon B1530 oraz zawierającym polisiloksan KF-6000 charakteryzowały się bardzo dobrą przyczepnością do podłoża stalowego ($G_t = 0$). Słabsza przyczepność powłok usieciowanych poliizocyjanianami zawierającymi glikol polioksyetylenowy była skutkiem ich większej lepkości, która utrudniała penetrację i zakotwiczenie farby w mikronierównościach powierzchni podłoża, co w konsekwencji doprowadziło do zmniejszenia sił oddziaływań między powłoką i podłożem. Powłoki wytworzone z udziałem żywicy akrylowej charakteryzowały się wyższą twardością i odpornością na zarysowanie niż te zawierające żywicę poliestrową ze względu na usztywniające działanie grup metylowych pochodzących od metakrylanu

Tabela 4. Charakterystyka powłok po ekspozycji na ciecze
Table 4. Characteristics powder coatings after exposure to liquids

Rodzaj cieczy	Powłoka				
	L_B1530/SIRALES	L_IGGE/SIRALES	L_IGGE/HEMA/5MMA/2BA	L_IGKF/SIRALES	L_IGKF/HEMA/5MMA/2BA
Olej napędowy	+	+	+	+	+
Biodiesel	+	+	+	+	+
Etanol	+	+	-	+	-
Izopropanol	+	+	-	+	-
5% roztwór NaOH	+	+	+	+	+
10% roztwór H ₂ SO ₄	+	+	+	+	+

Objaśnienia: – brak odporności, + brak śladów.



Rys. 4. Wygląd powłok po 720 h testu zanurzeniowego w 3,5% roztworze NaCl
 Fig. 4. Appearance of coatings after 720 h immersion test in 3.5% NaCl solution

metylu (MMA). Taka sama twardość powłok L_B1530/SIRALES i L_IGKF/HEMA/5MMA/2BA może być konsekwencją innej struktury chemicznej środka sieciującego Vestagon B1530, użytego do usieciowania lakieru wysokotemperaturowego. Zgodnie z wymaganiami technicznymi znaku jakości Qualisteelcoat dla powłok proszkowych [14] liczba oscylacji wahadła nie powinna być mniejsza niż 80. Warunku tego nie spełnia powłoka L_IGGE/SIRALES. Próbkę usieciowaną poliizocyanianem IGKF charakteryzują się większą odpornością na zarysowanie ze względu na obecność w ich strukturze wiązań Si–O o większej energii (452 kJ/mol) w porównaniu z energią innych wiązań występujących w powłokach L_IGGE/SIRALES i L_IGGE/SIRALES: C–C (347 kJ/mol), C–H (415 kJ/mol) i C–O (360 kJ/mol). Miarą hydrofobowości powłok jest kąt zwilżania wodą. Im kąt pomiędzy kroplą wody a powłoką jest większy, tym większa jest hydrofobowość materiału. Powłoki usieciowane poliizocyanianem IGKF charakteryzowały się większą hydrofobowością niż próbki wytworzone z użyciem IGGE oraz Vestagonu B1530. Powłoki na bazie żywicy poliestrowej wykazywały niższe wartości kąta zwilżania wodą niż powłoki wytworzone z udziałem żywicy akrylowej. Wyższa hydrofobowość powłok wynikała z obecności hydrofobowych grup metylowych obecnych w łańcuchu żywicy akrylowej oraz polisiloksanu KF 6000 – rozmieszczone wzdłuż łańcucha głównego, osłaniają one ugrupowania o charakterze hydrofilowym, co korzystnie wpływa na zwiększenie kąta zwilżania wodą [24].

Oprócz właściwości fizyko-mechanicznych zbadano odporność powłok na wybrane ciecze. Ocenę powierzchni powłok po ekspozycji na poszczególne ciecze scharakteryzowano zgodnie z wytycznymi normy PN-EN ISO 4628-1. Oceny dokonano, porównując miejsce, z którego została usunięta ciecz, z obszarem powłoki nieekspozycjonowanym na jej działanie. Uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 4.

Jako cieczy do badań użyto: oleju napędowego, biodiesla, etanolu, izopropanolu, 5% roztworu NaOH i 10% roztworu H₂SO₄. Powłoki, w których skład wchodziła żywica akrylowa, charakteryzowały się słabą odpornością na alkohole (etanol i izopropanol). W wyniku ekspozycji na krople etanolu i izopropanolu na powłokach zawierających żywice akrylowe pojawiło się zmatowienie powierzchni. Zmian takich nie zauważono w przypadku powłok wytworzonych na bazie komercyjnej żywicy poliestrowej Siraes PE 6110.

W celu oceny zdolności ochronnych powłok w środowisku silnie korozyjnym wykonano badania zanurzeniowe w 3,5% roztworze NaCl. Po 720 h ekspozycji w roztworze NaCl próbki dokładnie spłukano wodą zdemineralizowaną i usunięto odwarstwowaną powłokę wokół rysy. Obliczono stopień odwarstwienia (wzór 2) i skorodowania wokół rysy (wzór 3):

$$d = \frac{d_1 - w}{2}, \quad (2)$$

gdzie:

d_1 – średnia szerokość strefy odwarstwienia [mm],
 w – pierwotna szerokość rysy [mm];

$$c = \frac{w_1 - w}{2}, \quad (3)$$

gdzie:

w_1 – średnia szerokość strefy korozji [mm],
 w – pierwotna szerokość rysy [mm].

Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 4. Wygląd powłok po wykonaniu testu zanurzeniowego w roztworze NaCl przedstawiono na rys. 4.

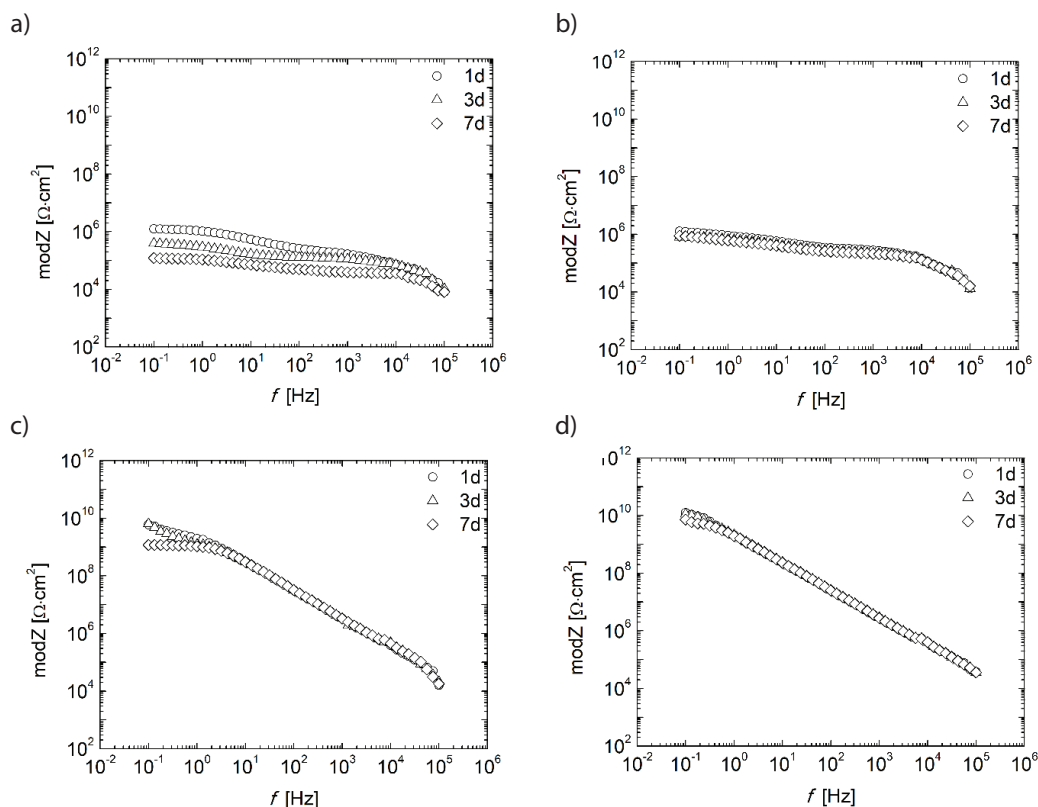
Powłoki na bazie żywicy akrylowej w porównaniu z powłokami wytworzonymi z użyciem żywicy poliestrowej charakteryzują się

Tabela 5. Zestawienie informacji dotyczących zniszczeń powstałych w wyniku działania 3,5% roztworu NaCl

Table 5. Summary of damage caused by 3.5% NaCl solution

Rodzaj zniszczenia	Powłoka				
	L_B1530/SIRALES ^a	L_IGGE/SIRALES	L_IGGE/HEMA/5MMA/2BA	L_IGKF/SIRALES	L_IGKF/HEMA/5MMA/2BA
Stopień odwarstwienia wokół rysy (PN-EN ISO 4628-8)	17,60	5,50	4,90	2,85	1,80
Stopień skorodowania wokół rysy (PN-EN ISO 4628-8)	1,0	1,1	0,6	brak korozji	brak korozji

^a Wyniki uzyskane we wcześniejszych badaniach [9].



Rys. 5. Wykresy Bodego dla powłok: a) L_IGGE/SIRALES, b) L_IGGE/HEMA/5MMA/2BA, c) L_IGKF/SIRALES, d) L_IGKF/HEMA/5MMA/2BA w czasie ekspozycji w 3,5% wag. NaCl

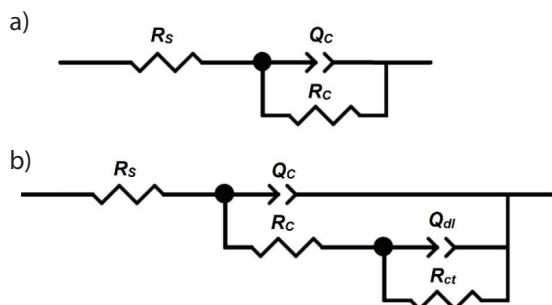
Fig. 5. Bode plots for coatings: a) L_IGGE/SIRALES, b) L_IGGE/HEMA/5MMA/2BA, c) L_IGKF/SIRALES, d) L_IGKF/HEMA/5MMA/2BA coating when exposed in 3.5% wt. NaCl

mniejszym stopniem skorodowania i odwarstwienia wokół rysy. Gorsze właściwości ochronne powłok uretanowo-poliestrowych są skutkiem obecności w żywicy podatnych na hydrolizę grup estrowych. Z danych zawartych w tabeli 5 wynika, że mniejsze skorodowanie wokół rysy wykazują powłoki usieciowane poliizocyanianem zawierającym polisiloksan KF-6000. Korzystny wpływ na ochronę podłoża przed obciążeniem korozyjnym ma w tym przypadku obecność hydrofobowych grup metylowych rozmieszczonych wzdłuż łańcucha polisiloksanu KF-6000. Najsłabszą zdolnością ochronną charakteryzuje się powłoka wysokotemperaturowa wytworzona wyłącznie na bazie surowców komercyjnych. Niemniej jednak na żadnej z badanych powłok nie zaobserwowano innego rodzaju uszkodzeń, takich jak: spęczenie, zardzewienie, złuszczenie czy korozja nitkowa, ocenianych zgodnie z normą PN-EN ISO 4628 1-10.

W celu opracowania pełniejszej charakterystyki zdolności ochrony antykorozyjnej powłok wykonano badania techniką elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Wyniki pomiarów EIS w postaci wykresów Bodego (modułu impedancji w funkcji częstotliwości) przedstawiono na rys. 5. Na ich podstawie można stwierdzić, że powłoki wytworzone na podłożu stalowym, w których skład wchodził polisiloksan KF-6000, wykazywały znacznie większą impedancję niż powłoki zawierające w strukturze glikol polioksyetylenowy. Po jednym dniu od zanurzenia

wartości impedancji przy niskich częstotliwościach ($\text{mod}|Z|_{0,1 \text{ Hz}}$) dla powłok zawierających w strukturze środek sieciujący IGGE były rzędu $10^6 \text{ } [\Omega \cdot \text{cm}^2]$, zaś dla powłok na bazie IGKF wynosiły $10^9 \text{ } [\Omega \cdot \text{cm}^2]$. W porównaniu z powłokami na bazie żywicy poliesterowej powłoki poliuretanowe na bazie żywicy akrylowej charakteryzowały się ponadto większą odpornością na medium korozyjne, o czym świadczą mniejsze zmiany w wartościach impedancji. Największą odpornością korozyjną odznaczała się powłoka L_IGKF/HEMA/5MMA/2BA, która jako jedyna zachowała charakter czysto pojemnościowy (jedna stała czasowa) przez trzy dni od zanurzenia w roztworze chlorku sodu. Po tym czasie na widmie w zakresie niskich częstotliwości można zaobserwować występowanie drugiej stałej czasowej, związanej z zachodzącymi procesami korozji podłoża. W przypadku pozostałych powłok już po jednym dniu od zanurzenia próbek w medium korozyjnym na widmach impedancyjnych widoczne były dwie stałe czasowe.

Wartości rezystancji powłok (R_C) w badanych układach wyznaczono na podstawie serii symulacji opartych na powszechnie stosowanych w tym celu układach zastępczych opisujących zachodzące procesy (rys. 6). Pierwszy z układów zastępczych złożony był z elementu opisującego rezystancję elektrolitu (R_S) oraz rezystancję i pojemność powłoki organicznej (R_C, Q_C). Drugi dodatkowo zawierał element opisujący opór przeniesienia ładunku pomiędzy metalem a elektrolitem (R_{ct}) oraz pojemność warstwy podwójnej (Q_{dl}) [25].



Rys. 6. Schematy zastępcze opisujące badane układy powłoka organiczna-metal: a) z jedną stałą czasową, b) z dwoma stałymi czasowymi

Fig. 6. Equivalent diagrams which describe organic coating-metal systems: a) with one time constant, b) with two time constants

W celu lepszego dopasowania wyników symulacji do danych doświadczalnych do opisu elementów pojemnościowych w dobranych układach zastępczych zastosowano elementy stałofazowe (Q), których impedancję można wyrazić wzorem:

$$Z_Q = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n}, \quad (4)$$

gdzie:

Y_0 – stała admityncja,

j – liczba urojona ($\sqrt{-1}$),

ω – częstotliwość kątowna ($\omega = 2\pi f$),

f – częstotliwość [Hz],

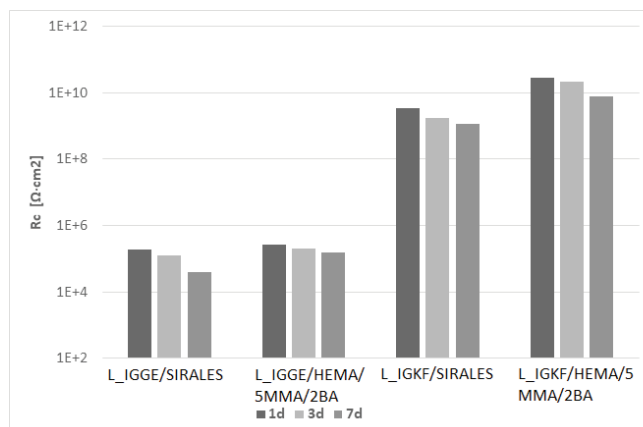
n – wykładnik Q (w zakresie $0 \div 1$) [18].

Wyznaczone wartości rezystancji powłok w funkcji czasu dla badanych próbek zaprezentowano na rys. 7. We wszystkich przypadkach pojemność powłok malała z czasem ekspozycji w medium korozyjnym. Po siedmiu dniach od zanurzenia w 3,5% wag. NaCl wartości R_c powłok wytworzonych z dodatkiem polisiloksanu KF-6000 wynosiły 7,5 i 1,2 $M\Omega \cdot \text{cm}^2$, odpowiednio dla próbek wytworzonych na bazie żywicy akrylowej (L_IGKF/HEMA/5MMA/2BA) i poliestrowej (L_IGKF/SIRALES). Analogiczną zależność zaobserwowano w przypadku powłok zawierających glikol polioksyetylenowy zamiast polisiloksanu w środku sieciującym. Powłoki poliuretanowe zawierające żywicę akrylową wykazały większą rezystancję niż wytworzone z udziałem żywicy poliestrowej (R_c wynosiło odpowiednio 151 i 40 $k\Omega \cdot \text{cm}^2$).

Zdjęcia próbek po zakończeniu testu zanurzeniowego przedstawiono na rys. 8. Na ich podstawie można stwierdzić występowanie widocznych śladów korozji na powłokach, w skład których wchodziły IGGE jako środek sieciujący oraz żywica poliestrowa. W przypadku powłok zawierających polisiloksan nie zaobserwowano żadnych widocznych śladów korozji, co świadczy o ich długotrwałych właściwościach ochronnych.

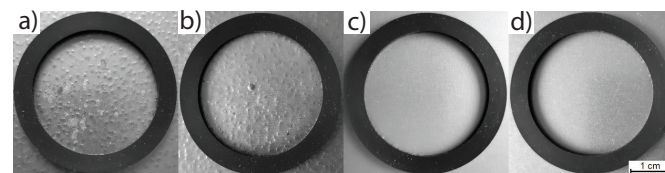
3. Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonych badań oceniono właściwości ochronne powłok utworzonych z niskotemperaturowych lakierów proszkowych wytworzonych na bazie żywicy akrylowej zawierającej grupy hydroksylowe i blokowanych poliizocyjanianów. W celu porównania ich właściwości ochronnych z właściwościami innych powłok proszkowych utwardzalnych w niskiej temperaturze wytworzono lakiery z udziałem komercyjnej żywicy poliestrowej, używając jako środków sieciujących poliizocyjanianów o takiej samej strukturze chemicznej oraz komercyjnego poliizocyjanianu wysokotemperaturowego. Właściwości fizyko-mechaniczne powłok oceniano na podstawie norm oraz wytycznych zawar-



Rys. 7. Rezystancja badanych powłok (R_c) w czasie ekspozycji próbek w 3,5% wag. NaCl

Fig. 7. Resistance of the tested coatings (R_c) during exposure of the samples in 3.5% wt. NaCl



Rys. 8. Wygląd próbek po siedmiodniowej ekspozycji w 3,5% wag. NaCl: a) L_IGGE/SIRALES, b) L_IGGE/HEMA/5MMA/2BA, c) L_IGKF/SIRALES, d) L_IGKF/HEMA/5MMA/2BA

Fig. 8. Appearance for coatings samples after seven days exposure in 3.5% wt. NaCl: a) L_IGGE/SIRALES, b) L_IGGE/HEMA/5MMA/2BA, c) L_IGKF/SIRALES, d) L_IGKF/HEMA/5MMA/2BA

tych w wymaganiach technicznych znaku jakości Qualisteel-coat [14]. Powłoki z lakierów proszkowych wytworzone na bazie żywicy akrylowej i blokowanych poliizocyjanianów charakteryzują się lepszą odpornością na wodę, uszkodzenia mechaniczne i media korozyjne, jednak ich powierzchnia łatwiej ulega uszkodzeniu w wyniku kontaktu z rozpuszczalnikami organicznymi w porównaniu z powłokami zawierającymi komercyjną żywicę poliestrową Sirales PE 6110.

Odporność na media korozyjne oceniono przez wykonanie testu zanurzeniowego w 3,5% roztworze NaCl oraz metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) podczas obciążenia korozyjnego roztworem NaCl o takim samym stężeniu. Technika EIS pozwoliła na bardziej precyzyjną charakterystykę przebiegu procesów korozyjnych na badanych powłokach. Podczas gdy w przypadku testu zanurzeniowego w 3,5% roztworze NaCl po 720 h oznaki korozji były niewidoczne lub niewielkie, to w przypadku metody EIS różnice można było zarejestrować już po kilku dniach. Prostota metody zanurzeniowej, pomimo że wymagany jest dłuższy czas ekspozycji, aby ocenić właściwości ochronne powłoki, może jednak okazać się atutem w przypadku braku dostępu do zaawansowanego sprzętu.

Niskotemperaturowe poliuretanowe lakiery proszkowe na bazie żywic akrylowych usieciowane poliizocyjanianami zawierającymi segmenty polisiloksanowe zapewniają lepszą ochronę antykorozyjną stali eksploatowanej w środowisku silnie korozyjnym niż powłoki na bazie poliuretanów. Niemniej jednak w porównaniu z systemami komercyjnymi stosowanymi do ochrony przed korozją ich właściwości ochronne mogą być niewystarczające. Komercyjne systemy powłokowe zazwyczaj składają się z powłoki podkładowej, najczęściej epoksydowej, zawierającej inhibitory korozji, oraz nawierzchniowej o wysokiej odporności

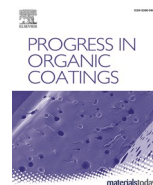
na uszkodzenia mechaniczne oraz promieniowanie UV [26–27]. Lakiery opracowane w ramach prezentowanych badań z uwagi na dużą odporność na wodę, zarysowanie oraz promieniowanie UV mogą zostać wykorzystane do opracowania niskotemperaturowych farb nawierzchniowych do dwupowłokowych systemów antykorozyjnych, które w przypadku długotrwałej eksploatacji w środowisku silnie korozyjnym mogą wymagać dodania elektrochemicznych inhibitorów korozji do warstwy podkładowej. Ich atutem jest także niższa temperatura utwardzania (160°C) w porównaniu ze standardowymi zabezpieczeniami proszkowymi (180–200°C), co pozwala zaoszczędzić energię podczas tego procesu, a także uniknąć zmian geometrii malowanych elementów i niekontrolowanych procesów utleniania podczas zabezpieczania metali bardziej podatnych na działanie wysokiej temperatury, np. stopów magnezu [26].

Badane lakiery na bazie żywicy akrylowej sieciowanej poliizocyanianem zawierającym segmenty polisiloksanowe mogą ponadto zostać wykorzystane do opracowania niskotemperaturowych farb przeznaczonych do malowania części samochodów, o podobnych właściwościach jak dostępne na rynku produkty wysokotemperaturowe na bazie żywicy akrylowej GA-003 [28]. Oprócz tego, że są utwardzane w procesie energooszczędnym, ich dodatkową zaletą jest wysoka hydrofobowość, co ułatwia usuwanie zanieczyszczeń z powierzchni powłok oraz zapewnia lepszą ochronę podłoża przed wilgocią i przyczynia się do wydłużenia okresu użytkowania zabezpieczonego detalu.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Dyrektywa 2004/42/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 21 kwietnia 2004 r. w sprawie ograniczeń emisji lotnych związków organicznych w wyniku stosowania rozpuszczalników organicznych w niektórych farbach i lakierach oraz produktach do odnawiania pojazdów, a także zmieniająca dyrektywę 1999/13/WE.
- [2] C.X. Wang, Y.Y. Han, W. Wang, J. Liu, N. Wang, B.R. Hou. 2021. "Polyvinyl Chloride/Epoxy Double Layer Powder Coating Enhances Coating Adhesion and Anticorrosion Protection of Substrate". *Progress in Organic Coatings* 158: 106335. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106335.
- [3] Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej.
- [4] C. Danick. 1998. "Low Temperature Crosslinking for Powder Coatings". *FSCT International Coatings Conference*. <http://danickspecialties.com/LXLink.pdf> (dostęp: czerwiec 2022).
- [5] H. Zarganezhad, E. Asselin, D. Wong, C.N.C. Lam. 2022. "Water Transport through Epoxy-Based Powder Pipeline Coatings". *Progress in Organic Coatings* 168: 106874. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.106874.
- [6] D. Willcocks, L. Onyon, C. Jenkins, B. Diver. 1998. "Triglycidyl Isocyanurate". *World Health Organization and International Programme on Chemical Safety*. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/42077> (dostęp: czerwiec 2022).
- [7] K. Okada, K. Yamaguchi, H. Takeda. 1998. "Acrylic/Polyester Hybrid Powder Coating System Having Excellent Weather Durability". *Progress in Organic Coatings* 34: 169–174. DOI: 10.1016/S0300-9440(98)00004-6.
- [8] X. Tassel, D. Barbry, L. Tighzert. 2000. "A New Blocking Agent of Isocyanates". *European Polymer Journal* 36: 1745–1751. DOI: 10.1016/S0014-3057(99)00271-2.
- [9] B. Pilch-Pitera. 2014. "Polyurethane Powder Coatings Containing Polysiloxane". *Progress in Organic Coatings* 77: 1653–1662. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2014.05.021.
- [10] B. Pilch-Pitera. 2015. *Farby i lakiery proszkowe: otrzymanie, formowanie, nanoszenie i ocena właściwości*. Rzeszów: Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej.
- [11] Z. Zhou, W. Xu, J. Fan, F. Ren, C. Xu. 2008. "Synthesis and Characterization of Carboxyl Group-Containing Acrylic Resin for Powder Coatings". *Progress in Organic Coatings* 62: 179–182. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2007.10.007.
- [12] E. Yilgor, I. Yilgor. 2014. "Silicone Containing Copolymers: Synthesis, Properties and Applications". *Progress in Polymer Science* 39: 1165–1195. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.11.003.
- [13] P. Król, J.B. Lechowicz, B. Król. 2011. "Modelling the Surface Free Energy Parameters of Polyurethane Coats – Part 1: Solvent-Based Coats Obtained from Linear Polyurethane Elastomers". *Colloid and Polymer Science* 291: 1031–1047. DOI: 10.1007/s00396-012-2826-4.
- [14] D. Czachor-Jadacka, B. Pilch-Pitera, Ł. Florczak. 2021. "Właściwości ochronne niskotemperaturowych poliuretanowych lakierów proszkowych o zwiększonej hydrofobowości". *Ochrona przed Korozją* 64: 326–332. DOI: 10.15199/40.2021.11.2
- [15] Wymagania techniczne znaku jakości Qualisteelcoat. 2022. Zurich.
- [16] Uralac® Powder Coating Resins Hydroxylated. 2014. DSM Coating Resins. <https://www.dsm.com/content/dam/dsm/paint/PaintV2/Documents/dsm-powder-hydroxyl-brochure.PDF> (dostęp: maj 2022).
- [17] PA003 Hydroxyl Acrylic Resin. 2022. Human Chemicals Co., Ltd. <https://www.ulprospector.com/en/na/Coatings/Detail/6433/214720/PA003-Hydroxyl-Acrylic-Resin> (dostęp: maj 2022).
- [18] <https://crosslinkers.evonik.com/en/products/vestagon/Product-Listing> (dostęp: maj 2022).
- [19] N. Farshchi, M. Gedan-Smolka. 2020. "Polyurethane Powder Coatings: A Review of Composition and Characterization". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 59: 15121–15132. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c02320.1.
- [20] B. Pilch-Pitera, Ł. Byczyński, B. Myśliwiec. 2017. "Study on the Synthesis of New Blocked Polyisocyanates as Crosslinking Agents for Hydrophobic Polyurethane Powder Clear Coatings". *Progress in Organic Coatings* 113: 82–89. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2017.08.011.
- [21] B. Pilch-Pitera, Ł. Byczyński. 2016. "Study on the Thermal Behavior of New Blocked Polyisocyanates for Polyurethane Powder Coatings". *Progress in Organic Coatings* 101: 240–244. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.08.013.
- [22] D. Czachor-Jadacka, B. Pilch-Pitera, Ł. Byczyński, M. Kisiel, A. Ziolo. 2021. "Hydrophobic Polyurethane Powder Clear Coatings with Lower Curing Temperature: Study on the Synthesis of New Blocked Polyisocyanates". *Progress in Organic Coatings* 59: 106402. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106402.
- [23] G. Merfeld, C. Molaison, R. Koeniger, A. Ersin-Acara, S. Mordhorst, J. Suriano, P. Irwin, R. Singh Warner, K. Gray, M. Smith, K. Kovaleski, G. Garrett, S. Finley, D. Meredith, M. Spicer, T. Naguy. 2005. "Acid/Epoxy Reaction Catalyst Screening for Low Temperature (120°C) Powder Coatings". *Progress in Organic Coatings* 52: 98–109. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2004.09.004.
- [24] I.S. Ochrimienko, W.W. Wierchołanecw. 1982. *Chemia i technologia substancji błonotwórczych*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
- [25] D.V. Riberio, J.C.C. Abrantes. 2016. "Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to Monitor the Corrosion of Reinforced Concrete: A New Approach". *Construction and Building Materials* 111: 98–104. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.02.047.
- [26] J. Huang, M. Yang, W. Zhu, K. Tang, H. Zhang, J. Chen, J.J. Noël, I. Barker, H. Zhang, J. Zhu. 2022. "Extrusion-Free Fabrication of Zinc-Rich Powder Coatings: Press Bonding". *Chemical Engineering Journal* 442 (p. 2): 135925. DOI: 10.1016/j.cej.2022.135925.
- [27] A. Braig, H.S. Laver. 1996. "Corrosion Inhibitors in Powder Coatings". DE19623268A1.
- [28] <https://www.ulprospector.com/en/eu/Coatings/Detail/101672/1313957/Acrylic-Resin-GA-003?st=1&sl=139900376&crit=a2V5d29yZDpbR0EtMDAZXQ%3d%3d&ss=2&k=GA-003&t=GA-003> (dostęp: czerwiec 2022).





Review

Progress in development of UV curable powder coatings

Dominika Czachor-Jadacka, Barbara Pilch-Pitera*

Faculty of Chemistry, Department of Polymers and Biopolymers, Rzeszów University of Technology, ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, Poland



ARTICLE INFO

Keywords:

Powder coatings
Powder systems
UV curing
Environmentally friendly coatings

ABSTRACT

Powder coating systems are becoming more and more popular due to their unique properties. Nowadays, the ecological aspect is important and powder systems meet the following requirements. Powder systems do not contain VOC, they are more productive than liquid systems. Modifications of old powder systems and development of new ones stem from the need to replace liquid systems and extend the application of powder systems. UV-curable powder coatings present some new possibilities for the curing of heat sensitive substrates and offers more advantages compared to thermally cured powder coatings. UV-curing can be performed at lower temperatures than possible by thermally activated systems. This paper reviews the most recent advances in the field of ultraviolet cured powder coatings. The selected chemical structures of the resins (unsaturated polyester, urethane acrylates, acrylate and methacrylate resins, epoxy oligomers, polyamides and hyperbranched polymers) photoinitiators and additives used in formulation of UV-curable powder coatings were presented. The physical properties and rheological behavior of the resin depending on their chemical structure, molecular weight, amorphous and crystalline structure as well as their influence on properties of crosslinked coatings were described. The curing conditions used in UV curing technology and its advantages such as fast curing and high efficiency, low capital investment, solvent elimination, low cost and energy consumption were also presented.

1. Introduction

Photopolymerization and powder coatings are actively investigated areas of investigation due to its wide industrial applications and huge potential. In recent years there has been a noticeable increase in interest in powder coatings [1], primarily owing to its various properties such as: high resistance to corrosion, abrasion and good elasticity that are superior to those of conventional paints. Rising applications in numerous sectors including automotive, industrial, and construction will make market growth over the next years. Currently produced and used powder coatings are divided into thermoplastic, thermosetting systems due to their curing properties. Thermoplastic powders were the first to emerge in the early 1950s due to the availability of suitably polymers. Progress in resins production towards the end of the 1950s contributed to the development of thermosetting powder related technology [2,3].

Currently, due to the large range of raw materials, powder coatings have a wide range of beneficial properties. Depending on the composition they can be very hard or flexible, have excellent corrosion and abrasion resistance, resistance to chemicals (including oils) and oxidation as well as excellent adhesion to the substrate that ensure long-term protection of the substrate [4–6]. They are available on a full scale from

high gloss to deep matt and in a whole range of colors. They can be also used in water [7,8]. One of the reasons for the increased interest in powder coatings is the introduction of directives e.g. by the European Union regarding the limitation of Volatile Organic Compounds (VOCs) in solvent-based and water-based products. In water-based products, it concerns mainly formaldehyde, which is used as an in-can biocide. Powder coatings have met new challenges because they are environmentally friendly: they contain 100% solids, do not contain VOC and do not require the use of in-can biocides. In addition, powder products do not generate sewage or waste [9–11]. The powder dropped during application can be reused. The powder curing process and application on the surface is very fast, the finished coating is formed as a result of single painting and all process takes about 10–20 min [12–14]. However, the technology of powder coatings also has some disadvantages, which include energy consumption, high requirements for surface preparation and thermal resistance of the surface protected by this technique. Normally, they are cured in special furnaces at a temperature above 180 °C [15,16]. This temperature limits the range of their application for substrates with high thermal resistance, for example, metals, ceramics or glass. The development of UV-curing powder coatings significantly expands their area of application.

* Corresponding author.

E-mail address: barbpi@prz.edu.pl (B. Pilch-Pitera).

UV-curing powder coatings and applications were first developed and commercialized in the late 1990s and 2000s. From the application point of view, UV curing systems are primarily used in those applications where thermal curing is almost impossible, such as the temperature-sensitive substrates e.g. wood, wood-based panels and plastics. Ultraviolet (UV) curing has become a fast and environmentally friendly curing technique with many advantages such as high curing rate and good mechanical properties of crosslinked coatings [17–20]. The application of light-induced polymerization technology is most often used in the coating sector to protect many types of materials e.g. wood, plastics, metals, glass, optical fibers or leather [21–23]. Adhesives are another area in which radiation curing is used. First of all, they are used for joining the parts of laminate, acting as a quick-setting adhesive and for the production of pressure-sensitive adhesives as well as release coatings. Photosetting polymers are also used in microelectronics, dental repairs, inks and fast 3D prototyping [20,23–28].

Currently, medium density fibreboards (MDF) are painted with solvent-based products, which are then sanded after each layer is fully dried. The full painting is achieved after applying several layers. In addition to the fact that the process is high-emission, painting takes a long time approx. a few days. For comparison, complete painting of MDFs using UV-curing powder coatings is achieved by applying only one layer within 1–5 min. The development of reactive photoinitiators, curing agents, functionalized resins has allowed to faster progress in UV curing powder coatings technology [29,30]. This technology opens the way to new potential applications for UV-curing polymers, in particular, to protect heat-sensitive materials. Due to its unique characteristics, this advanced technology can be expected to continue to develop [31–33].

The purpose of this review is to introduce the reader to the most recent advances in the field of UV curable powder coatings, its chemistry and composition developments. Further on in this review work, two photopolymerization mechanisms will be presented: free radical and cationic. Describing each mechanism, appropriate chemical structures of the resins and photoinitiators will be presented. Progress in the production of UV-curable powder coatings is also described. A review of the work of scientific teams on the synthesis of appropriate resins and formulations to obtain UV-curable powder coatings is also presented.

2. Reaction mechanisms during the UV curing process

Photopolymerization technique mainly consists of the conversion of a liquid monomer mixture into a solid three-dimensional polymer network. The conversion of multifunctional monomers into a cross-linked polymer occurs as a result of a chain reaction initiated by reactive species of photoinitiator generated by UV irradiation. It is essential to use photoinitiators in this process because most monomers are not able to effectively create reactive particles under UV radiation [34–37]. Free radical and cation-initiated chain-growth polymerization are two types of polymerization reactions that are mainly occurred in the UV curing process [31,38–40]. The advantage of using UV to initiate the chain reaction is the possibility of obtaining a very high polymerization rate. Due to the high degree of crosslinking during polymerization, the photocrosslinked polymers have excellent mechanical and thermal properties, inertness to solvents and abrasion resistance. Finally, the process uses only little energy by operating at the room temperature [41,42]. Powder coatings cured in the presence of UV light offer increased benefits over thermosetting coatings such as faster curing cycles with lower temperature requirements (Table 1).

2.1. Free radical UV curing

Free radical photopolymerization occurs according to a typical radical polymerization mechanism and includes initiation, propagation and termination stage (Fig. 1). Termination can be achieved by means of several mechanisms e.g. re-combination or disproportionation [43–45].

During the free radical process, the photoinitiator under UV

Table 1
Free radical type photoinitiators.

Group name	Chemical structure
Benzoine derivatives	
Benzil ketals	
Hydroxyalkyl phenones	
α-Amino ketones	
Acylphosphine oxides	
Benzophenone derivatives	
Thioxanthone derivatives	

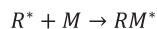
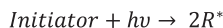
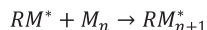
radiation forms free radicals through the homolytic breakdown of the C—C bond, resulting in two different radicals capable of initiating the polymerization process (type I photoinitiators) (Fig. 2).

Type II photoinitiator forms radicals by the reaction of a hydrogen donor co-initiator e.g. an amine or alcohol (Fig. 3).

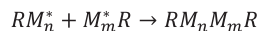
The radicals react with double bonds present in the monomers, resins and cross-linking molecules. The chemical structures of radical photoinitiators are shown in Table 1.

Irgacure 907 is an example of a type I photoinitiator, which generates free radicals by the breakdown of the C—C bond (Fig. 4). A characteristic feature of this initiator is the presence of a tertiary amine group, which limits the inhibition of the crosslinking reaction by oxygen [47]. The most often used in research and industry photoinitiators are shown in Table 2.

The monomers used in this type of polymerization are limited to those which contain double olefin bonds. Acrylates, methacrylates, maleates and all their types resin dominate in the industry. Nowadays, this type of photopolymerization dominates due to low cost and large range amount of suitable monomers and free radical photoinitiators available on the market, which can be combined into various photocurable compositions [48–50]. Unfortunately, free radical systems have a disadvantage which is inhibition of the curing process by oxygen a known free radical scavenger. During the reaction, atmospheric oxygen can either react with the photoinitiator in the excited state and deactivate it, or react with in-growing chains to form peroxy radicals which are not reactive enough to reproduce polymerization. This leads to lower conversion and, as a result, a reduction in mechanical performance, an increase in residual monomers, tacky surfaces and a decrease in gloss. In order to eliminate the problems associated with oxygen inhibition, there are numerous strategies in the literature [51]. Several strategies are based on the modification of polymerization conditions to prevent oxygen from reaching the surface of the coating. Gas inerting (usually with nitrogen or carbon dioxide), the use of a physical barrier such as wax additives that can migrate to the surface of the coating, or the application of a UV-nanoabsorbent layer to the surface. K. Studer et al. has successfully overcome this problem by performing UV radiation in CO₂ atmosphere. It was found that UV curing in an inert CO₂ atmosphere will have the greatest potential for thin layers made of resins to be cured at

InitiationPropagationTermination

Recombination (new bond is formed)



Disproportionation (double bond is formed)

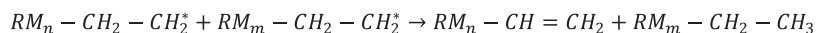


Fig. 1. Reaction scheme of free radical polymerization mechanism.

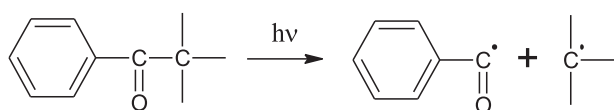


Fig. 2. Scheme of type I photoinitiator breakdown into radicals [46].

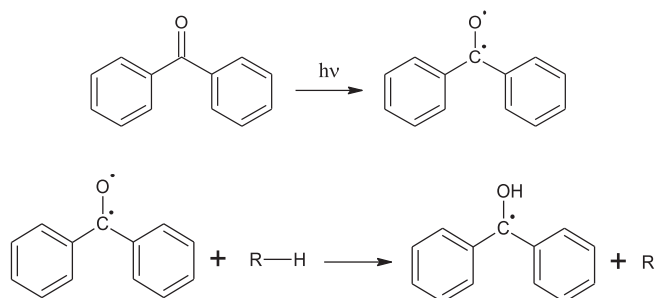


Fig. 3. Scheme of radicals forming by type II photoinitiator [46].

ambient or higher temperatures [52]. Other strategies are based on modifications of monomers or chemical additives, which are described as chemical methods. Amines are one of the most common additives that prevent the inhibition of oxygen supply. They react as hydrogen donors. The use of amine by Husár [53], allowed for an increase in conversion of 40% (from 27% to 38%), or by Lalevéé [54] who achieved an overall 60% of conversion. The addition of amine to the formulation may lead to yellowing. Thiols also react with peroxide radicals through hydrogen donation. Thiols also react with peroxide dioxins by dosing hydrogen. Unlike amines, hydrogen is directly transferred from the S—H bond. Silanes are also compounds that can be used in various ways for free

radical polymerization. The first polysilanes can be used as photoinitiator with Si—Si photocomplexing bonds. Si—H silane bonds can react as hydrogen donors in the same way as thiols. As a result of this reaction silane radicals are formed which are highly reactive to molecular oxygen and form new silyl radicals capable of re-initiating polymerization after rearrangement [55–57].

High molecular weight photoinitiators are considered, among others, as a promising solution to the problem of migration of photoinitiator molecules from the cured coating. Among them there are polymeric photoinitiators (PPIs). The idea of grafting photoinitiators on high molecules is to anchor odorous or toxic photoproducts. PPIs are distributed according their molecular structure into three classes: linear polymeric photoinitiator (LPPI), hyperbranched or cross-linked polymeric photoinitiator (HCPPI), and multifunctional photoinitiator (MFPI). In the case of PPI synthesis, it is convenient to separate the photoinitiator molecule, which quite often based on well known low molecular weight photoinitiators, and the polymer backbone, which does not influence light absorption and reaction mechanism. LPPI includes “in-chain LPPIs”, which includes PI as part of the linear chain, and “side-chain LPPIs”, where PI is connected to the polymer backbone as a pending group. LPPIs are formed by introducing photoinitiators (type I or type II) into linear polymers, for example by polymerization of monomers with PI groups. The structural character of linear polymers is beneficial for the properties and application of LPPI. Highly cross-linked polymeric photoinitiator (HCPPI) refers to countless PI groups grafted either on a hyperbranched polymer or on a cross-linked polymer network, while multifunctional polymeric photoinitiator (MFPI) refers to a specific number of PI groups located on a relatively low molecular weight core or dendrimer. In general, hyperbranched polymers containing groups of photoinitiators are prepared by means of grafting routes, which can also be used in a cross-linked network. In order to prepare an MFPI with a high degree of functionality, a dendrimer was used as a basic part. The synthesis methodology of MFPI is similar to the

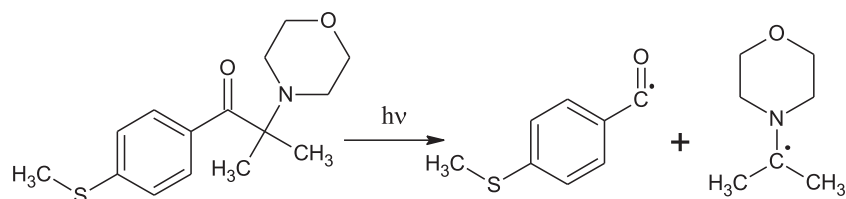


Fig. 4. Irgacure 907 radical breakdown reaction.

Table 2
Most commonly used photoinitiators.

Common name	Producer	Chemical structure
Darocur 1173	Ciba Specialty Chemical Inc.	
Irgacure 651	Ciba Specialty Chemical Inc.	
Lucirin TPO	BASF	
Irgacure 907	Ciba Specialty Chemical Inc.	
Irgacure 2959	Ciba Specialty Chemical Inc.	

one used for the synthesis of hyperbranched PPI, but they are distinguished by the structural regularity and countability of MFPI functionality [58,59].

The production of PPIs allows to achieve higher photoinitiating activity, and also lower migration behavior. The following research work can be mentioned as examples: X. Li et al. prepared novel PI through a chemically bonding thioxanthone photoinitiator CTX (2-chlorothioxanthone) on the silica surface using a silane coupling agent acting as a bridge between the silica and CTX. The novel PI is characterized by higher photoinitiation efficiency and conversion of double bonds, as well as improved dispersion of the filler in the curing resin matrix resulting in higher mechanical properties compared with the traditional CTX system [60]; B. Cesur et al. synthesized a series of polymerizable benzophenone containing photoinitiators derived from alkyl α -hydroxymethacrylates. Studies show that these polymerizable photoinitiators and their polymeric counterparts with an amine coinitiator have higher efficiency than benzophenone; with polymeric ones much more reactive than monomeric ones [61]. In their next work they presented the first methacrylate monomers with two photoinitiating groups. Two photoinitiating units (benzophenone, acetophenone or Irgacure 2959) were included in the monomer, which was also polymerized to ensure high functionality even for low molecular weight polymers [62]. Hyperbranched poly(ether amine) (hPEA) can be used as a new backbone for the development of a type II one-component photoinitiator due to its flexible, amphiphilic and hyperbranched structure containing amine groups as co-initiator. PPIs were produced by the introduction of thioxanthone (TX) and benzophenone (BP) molecules to the hPEA periphery by means of an epoxy-amine click reaction. The formed PPIs could dissolve very well not only in many organic systems, including acrylate monomers, but also in water. These advantages of hPEA as backbone will make hPEA-TX and hPEA-BP find enormous commercial potential applications in fields such as the photo-curing ink, 3D printing, photo-cured food package and photo-curing coatings [63].

2.2. Cationic UV curing

Another type of photopolymerization mechanism is cationic polymerization, which is also becoming more popular due to similar advantages as free-radical polymerization and additional specific features. In cationic UV curing reaction, cations do not react with each other,

which is opposite to free radical curing. In the absence of nucleophilic anions, crosslinking may be continued after exposure to a radiation source. The reaction with water and alcohol terminates the growth of the polymer. In addition, the absence of oxygen inhibition also distinguishes these two types of polymerization from each other [38,48].

Typically, photoinitiators for cationic polymerization are onium salts of very strong acids, exemplified by iodonium, sulfonium, phosphonium, pyridinium salts (Table 3). This type of photoinitiators is composed of an organic cation paired with an inorganic anion. The irradiation of diaryliodonium and triarylsulfonium salt gives strong acids with corresponding counter-anions, as well as radical cations; both initiate cationic polymerization [64,65]. The cationic part of the photoinitiator is the light-absorbing component and determines the thermal stability of the onium salt. The anionic part also determines the character and reactivity of the propagating ion pair in the polymerization and has a direct impact on the polymerization kinetics. These salts contain inorganic parts such as PF_6^- , BF_4^- , SbF_6^- , AsF_6^- . Their reactivity into the photopolymerization process is related to the nucleophilicity and size of their respective anions and decreases in order: $\text{SbF}_6^- > \text{AsF}_6^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$ [65]. Different types of iodonium, pyridinium, sulfonium, phosphonium and numerous other types of onium salt photoinitiators were developed and applied successfully for cationic polymerization. The scheme of the breakdown is presented in Fig. 5.

The primary type of cationic polymerization used commercially is the homopolymerization of epoxy groups (Fig. 6). This is due to their highest photopolymerization rates and the obtained epoxy polymers are characterized by excellent thermal-mechanical properties, solvent resistance and good adhesion to various type of materials. The anions of very strong acids are used as counter-ions, e.g. hexafluoroantimonate, hexafluorophosphates, and borate derivatives are very effective [66,67]. The initiation process and the first step of cationic polymerizations of epoxy resin are shown in Fig. 6.

In addition to epoxides, vinyl ethers are characteristic of the cationic mechanism. Vinyl ethers have higher curing rate than epoxy monomers under UV light and their reactivity is often comparable to that of acrylate monomers. The high reactivity of vinyl ethers in cationic polymerization is due to the electron-rich double bonds [68,69].

2.3. Coating additives

The basic components of UV-curable powder coatings formulations i. e. resins and photoinitiators alone hardly ever produce a coating of acceptable quality. Inappropriate formulation leads to defects such as orange peel, pinholing or outgassing. Therefore it is important to use appropriate additives. Additives used are mainly flow additives (Acronal 4F, Modaflow, BYK Powderflow) and degassing or anti-popping agents (benzoine or benzoine ethers). UV stabilizers are also commonly used to improve weathering, such as UV absorbers and hindered amine or hindered phenol-like stabilizers. For clear coatings can be used a small amount of silica as a matting agent. Pigments can also be used as an additive, as a standard pigment for white powder coating titanium dioxide is used (Kronos 2160). Other pigments are chromium oxide green, zinc oxide, iron oxide yellows, reds, browns and blacks, such as ferrite yellow oxide, ferric oxides. Pigments can absorb and/or scatter UV radiation and inhibit UV curing. For this reason, too high a concentration of pigment can cause problems in curing the coating [70].

2.4. Influence of curing conditions on coatings properties

Incomplete curing of the coating can lead to inappropriate coating properties such as adhesion, resistance, appearance, migration of volatile components to the environment, etc. Both the thickness and the conversion of the layer have a crucial influence on the quality of the coating. Particularly thick pigmented coatings pose a significant challenge to UV curing, since pigments strongly limit the penetration of UV light into the coating. Light cannot penetrate deep layers to initiate

Table 3
Onium salt photoinitiators for cationic polymerization.

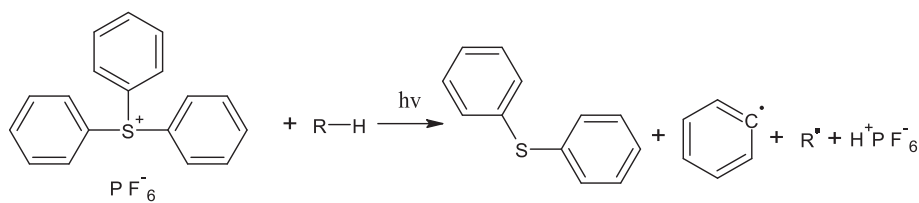
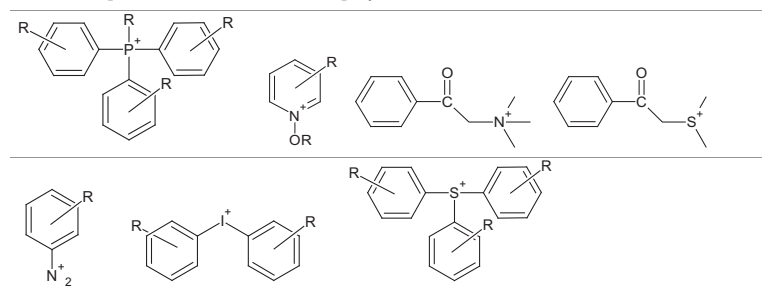


Fig. 5. Scheme of the breakdown of cationic type photoinitiator [46].

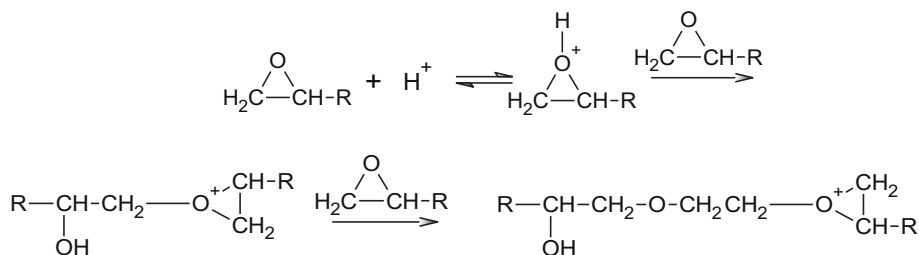


Fig. 6. Initiation process and the first step of cationic polymerization of epoxides.

photocuring and the migration of initiating radicals is limited by the matrix viscosity. For example, titanium dioxide (TiO_2) scatters light due to its high refractive index and absorbs light from the UV area, which is visible through a sharp edge of about 400 nm in the remission spectrum given in the supplementary information. Barium sulphate has a lower refractive index and the radiation in the visible range can penetrate deeper layers but absorbs light below 380 nm [71]. In order to ensure a good conversion in the coating depending on the thickness, the combination of photoinitiators is a good solution. C. Schmitz et al. used a combination of photoinitiators such as Irgacure 819, Irgacure 651 and Ivocerin. The initiating systems presented in the study work well in the range around 395 nm. It is recommended to use initiator systems which also provide absorption in the visible area and do not tend to yellow the photopolymer. Inhibition of oxygen can be prevented by a higher concentration, which counteracts sufficient curing of pigmented and/or thick coatings. The use of several emission bands, including UV-A, UV-B and UV-C LEDs, can lead to deep layer curing by UV-A light penetrating deeper into the material and faster generation of radicals on the surface of the layers by completely absorbed UV-C radiation [72]. Park et al. introduced a hybrid curing system, which made it possible to reduce the uncured part and increase the overall curing rate. During UV curing, a very clear effect of oxygen inhibition was visible on a surface of about 10 μm . The studies also showed the effect of initiator concentration on the cross-linking of the coating. With the increase of initiator content, the UV radiation transmission decreased and thus a high curing density on the surface and an irregular curing structure in the deep part were

obtained. Increasing the initiator content is effective in supplementing the surface effect of oxygen inhibition in the UV coating, but it can also act as a negative factor in curing of the deep area. It is therefore important to control the initiator content and the change in coating thickness. If the coating is thin and there is no problem with UV penetration, changing the initiator content is the most effective approach. However, if the coating is thick, it would be effective to introduce a method that can complement UV curing, such as a hybrid curing system [73].

The factor that affects the quality of the coating is also the curing temperature and time. It turns out that the conversion is higher at a higher curing temperature when the process takes place in a carbon dioxide atmosphere. Curing in oxygen atmosphere gives the opposite effect, but at a lower temperature the conversion is higher. The influence of temperature must be discussed in correlation with the coating viscosity. At higher temperatures, the viscosity of the monomer decreases, which causes a faster diffusion of oxygen into the film and intensifies its inhibitory effect. At lower temperatures, where the sample is solid, the diffusion of oxygen is significantly reduced, thus making photopolymerization relatively fast. Polymerization begins when the induction time, i.e. the time needed for the initiating radicals to absorb the stabilizer and reach their steady state concentration, is reached. In the presence of air, this time is four times less than in an inert atmosphere. Polymerization into an inert gas atmosphere starts to slow down only above 40% of the conversion when the limitations of molecular mobility caused by increased viscosity and progressive gelation of the sample

become significant. In an oxygen atmosphere the reaction starts to slow down much faster due to the continuous diffusion of air into the sample. Also worth mentioning is the influence of the UV irradiance on the crosslinking of the coating. Curing coatings with high-performance UV lamps not only speeds up the curing process and increases productivity, but also gives tacky-free surfaces. By using high irradiance lamps to generate large amounts of free radicals in a short time, it is possible to overcome O₂ inhibition during coating curing. However, when UV curing is performed in an N₂ or CO₂ atmosphere, it is possible to achieve effective polymerization with low-intensity UV lamps. In addition to shortening the curing time and reducing the number of lamps by using an inert gas atmosphere, it is also possible to increase the distance between the lamp and the substrate [52,70].

3. UV coating process and curing technology

The process of UV initiated curing of powder coatings consists of two stages. First, the powder coatings must be melted by means of IR radiation or in an appropriate convection oven. The IR section is equipped with medium wavelength IR lamps (600 W) to which a pyrometer is connected in order to achieve good melting temperature control. The next step is to place the sample under a suitable UV lamp [74]. A scheme of technological line for UV curing of powder coatings is presented in Fig. 7. Before the curing process, the substrate must be properly prepared and the powder is applied to the substrate. Substrate preparation techniques vary depending on the substrate that is chosen. In order to achieve good results with powder coating on MDF it is necessary to get the proper concentration of water in the board, which should be between 4 and 8%. Because water concentration affects electrostatic spray efficiency and possible outgassing at temperatures above 100 °C. Too high a water concentration can also lead to cracking of the board edges during heating. The roughness of the surface of the wood composite has a significant effect on the final appearance of the coating, so the surfaces can be smoothed using sandpaper. However, when the surface of the object is non-conductive, indicating that the object cannot be grounded or supplied with a charge of opposite polarity to the powder charge, difficulties arise in allowing the powder to adhere to the surface of the object during spraying. This case occurs during coating non-conductive surfaces of plastic materials. To overcome this problem, a low conductivity surface preparation emulsion dedicated to powder coating that contains an emulsified solution of organofunctional silane can be used. This emulsion is used to pre-coat the surface before powder coating provides a surface conductive properties [75]. For steel plates, the first step is to degrease e.g. with acetone or detergent solution and then dip in the solution to apply phosphate or phosphate-zirconium conversion coating. After the surface preparation, the powder coating process follows. Powder coatings are applied using a Corona electrostatic gun or an electrokinetic method using a tribo gun. In the Corona gun, powder particles are transported from the tank by compressed air and electrified by an electrode placed in the gun nozzle. In the tribo gun the charging of the paint particles takes place by friction of the paint particles against each other and against the barrel of the gun. After these steps, the curing process begins [76].

A UV-cured powder system can produce more material in a given time compared to thermally cured powder system; increasing operating capacity, lowering the cost of quality and using less energy per part

produced. The most significant advantages and disadvantages are shown in Table 4. There are few commercial systems available on the market: Dymax, whose conveyor systems consist of a moving belt that passes through a chamber area containing multi-spectral lamps mounted above and/or on each side for fast curing of parts, AETEK UV Systems to successfully curing UV inks, lacquers, laminating adhesives and coatings, Electro-Lite Corporation which is major suppliers of ultraviolet light curing equipment and systems and also Fusion UV system, Inc. a global manufacturer of Industrial UV System.

An important condition for UV curing is the UV source that generates high intensity UV radiation at low cost [38]. The most common UV lamps available on the market are mercury lamps. Mercury is excited by electrodes (arcs) or microwaves. Mercury is used in UV technology because about 35% of the emitted radiation is in the UV range. The most popular type of lamp is the medium pressure mercury vapour arc lamp which works at the pressure of ~1 bar and intensity of ~80 W/cm². There exist variants with either low or high pressure (values), respectively. Standard mercury lamps are used for most applications, but for specific applications, e.g. coatings with UV absorbers or pigments, lamps with the addition of Fe or Ga were used. The wavelength of different mercury lamps is presented in Table 5. The properties and appearance of powder coating are determined by the curing conditions and the appropriate type of UV lamp [18,70,77,78].

As mentioned before, atmospheric oxygen inhibits the curing of the coating. To overcome this problem an innovative UV curing process called "Larolux® process" was developed. This process has been developed by Beck and overcomes the need for high-intensity lamps associated with ozone production and short wavelength UV emissions, allowing the use of inexpensive equipment and reducing material costs (low photoinitiator content). The process uses carbon dioxide as an easily accessible, non-polluting, non-toxic, transparent inert gas which is heavier than air. The gas consumption is much lower than, for example, nitrogen [80]. Studies have shown that a reduction of oxygen content below 15% is already sufficient to lead to a significant improvement in coating quality. In an atmosphere with a reduced oxygen content, a lower radiation intensity is enough to cure the coating. In addition to shortening the curing time and reducing the number of lamps - which has rarely been considered before - it is also possible to use less powerful UV lamps or to increase the distance between the lamp and the substrate [70].

Table 4
Advantages and disadvantages of UV curing technology.

Advantages	Disadvantages
<ul style="list-style-type: none"> • Excellent performance properties: smooth finish, high gloss, image clarity, abrasion resistance, hardness and chemical resistance, • Environment friendly, energy saving, reduced waste generation, • Low temperature, • Very fast production rates, space saving installations, 	<ul style="list-style-type: none"> • Restricted to certain substrates, • UV cured coatings are sensitive to oxygen inhibition, • UV light must "see" the photoinitiator to initiate the curing process, therefore curing of complex geometries must be difficult, • High capital equipment and materials costs,

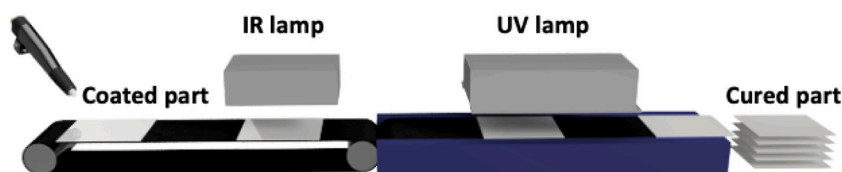
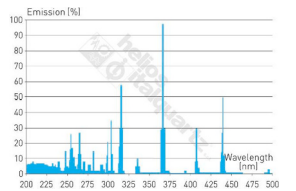
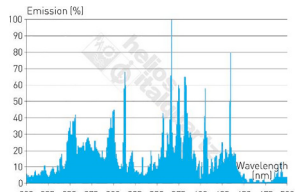
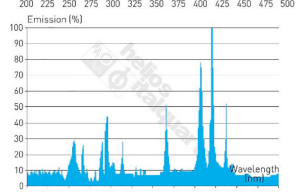


Fig. 7. Scheme of technological line for UV curing of powder coatings.

Table 5

The emission spectra of different mercury bulbs (13 mm). Reprinted with permission from reference [79].

Lamp type	Wavelength [nm]	Emission spectrum
Standard Hg bulb	<300 and 365	
Fe-additive bulb	350–400	
Ga-additive bulb	400–450	

3.1. Comparison of UV-curable powder coatings with thermosetting powder coatings

The most environmentally friendly coatings are powder and radiation curable systems. The advantages and drawbacks of these coating systems are related to their curing process. The most important advantage of UV-curable powder coatings is lower temperature, which is only needed to ensure the powder is melted. Thereafter, the heating process to melt the powder may be superficial. Heating only the surface itself prevents damage to the internal structure of the painted material. For this reason, UV-curable powder coatings can be used to coat heat-sensitive substrates for which thermosetting powders cannot be used e.g. for painting wood, MDF and plastic materials. Curing time is also important and is much shorter when using UV curing. Details of curing time and temperature are shown in Table 6. During UV-curing, the problem of oxygen inhibition can occur, mainly on the surface of the coating. This problem is eliminated when using thermosetting powder coatings. Also pigmented UV-curable powders have a problem with through-curing, while pigmented thermosetting powders cross-link evenly throughout the entire coating volume, if the appropriate temperature is ensured. The use of heat in the oven allows the coating to cure in any area of the heated part, while during UV curing, the areas that are not reached by the radiation will not be cured (shadow area).

Table 6

Comparison of curing parameter in thermosetting and UV curing powder coatings [81].

Heating/curing	Curing temperature	Curing time	Substrate
Thermosetting powder coating			
Temperature convection	130–220 °C	15–30 min	Metal
IR	130–250 °C	2–15 min	Metal
UV curing powder coating			
Heating	Curing		
IR/temperature convection	UV	90–130 °C	1–3 min
			Metal, wood, plastic.

3.2. Application fields of UV-curable powder coatings

UV-curable powder coatings are suitable for many heat sensitive materials such as wood, MDF, composites, plastics and can also be used for standard powder coating materials like steel and aluminum. Low temperatures and high UV cure rates create ideal conditions for using UV-curable powder coatings for heat-sensitive substrates. Plastics have low melting points, limiting the amount of heat a part can withstand before physical deformation occurs. Low conductivity materials i.e. plastics, wood, MDF require a substrate pretreatment step to provide a conductive surface for electrostatic powder application. Surface activation may be essential to improve adhesion. For MDF to obtain conductivity it is necessary to achieve a substrate moisture content of 4–8% by preheating in IR ovens. These ovens allow for rapid heating of the surface protecting the core of the board from overheating and cracking the material. MDF is a readily available product of the wood industry and provides a uniform, highly durable substrate used in a variety of finishing processes, such as the furniture industry. Europe's first powder coating line for MDF furniture has been installed at Stilexo Industrial (UK) Ltd. Stilexo manufactures TV tables and other components for the furniture industry. The UV method proves product quality and production at an incomparably low cost to previous methods using PVC and lamination or liquid painting. Additionally UV-cured powder coatings can be matched to Pantone and RAL color systems. The powder coatings described herein are well suited for coating pre-assembled components containing heat sensitive materials. For example, for automotive or electronic parts that contain electrical wiring and other plastic components. Coating composites using UV-curing coatings will avoid painting with liquid systems, eliminating emission of organic solvents. Additionally, powder coatings allow for thinner coatings obtained during a single painting which will save material and may provide a lighter weight of product. An important industry using such composites could be aviation, which tends to achieve the lowest possible aircraft weight.

3.3. Commercial UV systems presently employed at the industries

The UV curable powder coatings market is growing at a faster rate due to the process benefits and good coating properties. Commercially available resins for UV-curable powder coatings are offered by Allnex. The UV product series is called UVECOAT. This series includes products based on amorphous unsaturated polyester resin and semi-crystalline polyester resin. These resins can be used for painting metal, MDF and wood. Depending on the resin, coatings with good resistance to weathering, good flexibility as well as corrosion resistance can be obtained. A special resin dedicated to UV curable powder coatings is presented by ARKEMA. The product is called REAFREE UV 2130 and is an epoxy acrylated polyester resin. This resin is specially designed to formulate clear coatings and pigmented paints for MDF. In 2003 DuPont introduced the new RAY-TEC UV powder coatings. RAY-TEC UV powder coatings can be cured at 100–120 °C, which makes it possible to coat heat-sensitive substrates such as engineered woods (e.g. MDF), plastics or pre-assembled parts as well as high-mass metal products. Also Keyland Polymer from USA developed, formulated, and manufactured UV curable powder coatings. The products are called UVMax and can be used for MDF, as well as other substrates including plastic, composites, metal and other materials. The UVMax products are available in wide range of colors, glosses, and textures with custom color matching. AkzoNobel provides Interpon W powder coating product ranges for heat-sensitive substrates to be used for indoor and outdoor application. The range includes the Interpon W UV system, which contains a primer and powder top coat that is UV curable. This product can be used for substrates such as wooden materials, plastic materials, assembled metal components and natural wood. Technical properties can also be adjusted to meet end user demands such as chemical and scratch resistance, hardness and flexibility. Pulverwood products are introduced by PULVERIT, which enables a variety of surface finishes for heat sensitive

products. They are used to paint MDF and plastic materials with a thermal stability of $>150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Polymerization occurs in UV cycles combined with thermal curing at low temperatures or by using infrared. It is possible to obtain smooth or structured surfaces and also in matt or gloss.

4. Developments in UV technology for powder coatings systems

In 1978 the first UV curable powder coatings based on acrylated epoxies and acrylated polyesters has been developed by SMC Corporation. This formulation offered comparatively good properties for that state of the art and assured no orange peel effect [82]. As research progressed, various types of resins were developed and introduced to the market, including urethane acrylates, unsaturated polyester, (meth) acrylic resins, epoxy resins, polyamides, poly(limonene carbonate)s and hyperbranched polymers. For the synthesis of some of them, raw materials derived from renewable sources were used. On their basis, paint formulations containing various photoinitiators as well as various additives limiting oxygen inhibition have been developed. Depending on the composition of the formulation, coatings with good internal or external durability can be obtained after UV curing. In order to present the development of UV curable powder coatings, this chapter presents studies describing the formulations of powder coatings by resin and binder types, curing conditions and properties of the resulting coatings.

4.1. Urethane acrylates

In 2002 Andreas Wenning proposed urethane acrylates as a new resin system for light-induced powder clear coatings. They used a combination of amorphous and three (semi)crystalline urethane acrylates as the binder. By mixing them in the appropriate ratio, the glass transition temperature and viscosity could be adjusted. The ratio of amorphous to (semi)crystalline resin in powder clear coating formulations was 85:15 or 80:20. It was shown that by the appropriate selection of resin ratio it is possible to obtain powder clear coatings with a high to very low transparency. Also, cured coatings showed good weathering performance [83].

Wenning et al. in 2003 described a radiation-curable powder composition that contains amorphous urethane acrylate. Amorphous urethane acrylate was obtained by reacting: amorphous polyester containing OH groups and having a T_g of $35\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (prepared by polycondensation of proper dicarboxylic acids and diols); polyisocyanate (IPDI is especially preferred); a compound that contains OH groups and polymerizable acrylate group (hydroxy-ethyl acrylate is especially preferred). This composition can be cured by electron beams or UV light. In the case of UV curing the special UV initiator is necessary e.g. commercially accessible Irgacure 184 or Degacure 1173. The obtained coatings according to this invention are stable to light and weathering,

flexible and hard, and also possess good adhesion to steel panels [84]. Wenning et al. in 2004 presented another UV curable powder coating composition. The compositions consist of 60–90% by weight amorphous urethane acrylate and 10–40% by weight crystalline urethane acrylate. Obtained mixture has T_g at least $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ [85].

Maurin with other authors presented a study about the incorporation of silver into UV powder formulation in order to achieve antibacterial coatings for wood-based panels [86]. For this research urethane diacrylate was selected for the UV powder resin. UA is an amorphous solid and has a glass transition temperature (T_g) close to $56\text{ }^{\circ}\text{C}$ (determined by DSC); the molecular weight (M_n) is estimated to be 2000 g/mol (determined by SEC). Its melt viscosity was determined rheometrically and the value at $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ was close to $25\text{ Pa}\cdot\text{s}$ for a shear rate of 20 s^{-1} . Irgacure 2959 was selected as it acts both as a photoinitiator and as a reductant of Ag^+ into Ag^0 under UV irradiation (Fig. 8).

The obtained UV cured coatings could be used as protective and decorative coatings for wood. Antibacterial activity was achieved against both negative Gram bacteria (*E. coli*) and positive Gram bacteria (*S. aureus*).

Hammer et al. presented urethane methacrylates as reactive diluents for UV-curable polyester powder coatings. Most UV curable powder coatings consist of several basic raw materials such as a UV curable resin, photoinitiator (s) and additives including leveling agents and degassing agents. The authors in this work additionally used small solid particles as reactive diluents. These compounds were added to the formulation to adjust the melt viscosity, and when will build in the network, modulated the coating properties. The methacrylated polyester resin (MPE resin) was prepared in a two-step. The first step relied on conventional melt polycondensation of TPA with a stoichiometric excess of NPG. The second step followed acylation of the hydroxyl-terminated polyester with methacrylic anhydride. In this study, urethane methacrylates were obtained by the non-isocyanate route. Ethylene carbonate aminolysis was used to form urethane alcohols, which was acylated by methacrylic anhydride to form urethane methacrylates. The UV curable powder coatings formulation consist of the MPE resin, the reactive diluent, photoinitiators (Irgacure 184 and Irgacure 819), benzoin and Modaflow 6000. The powder coatings were prepared according to the basic powder coating manufacturing technique. The sprayed powder coating on aluminum panels was placed in the oven for 5 min at $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ in order to melt the coating and then cured with a UV/IR curing line equipped with a Heraeus Noblelight Fusion mercury bulb. The belt speed was set at 5.0 m/min and IR temperature zones were maintained at $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. The authors noted that the incorporation of reactive diluents into the formulation resulted in a significant reduction in melt viscosity. In general, bifunctional derivatives increased T_g , modulus, crosslink density and impact resistance while monofunctional derivatives increased impact resistance and % elongation at break but decrease T_g and crosslink density [87].

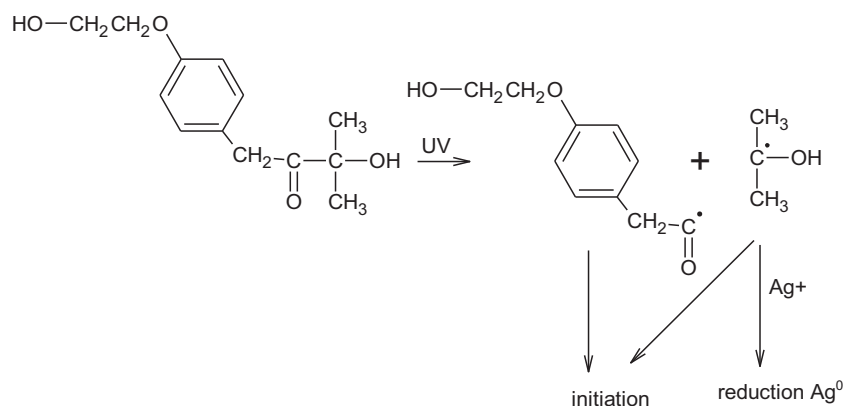


Fig. 8. The formation of benzoyl and ketyl radicals from the photocleavage of the photoinitiator.

4.2. Unsaturated polyester

In the US patent, 5,877,231 Biller et al. described the invention related to powder coatings curable by means of free radical curing mechanism in which pigmented additives may be used. The prepared UV curable composition consists of a mixture of unsaturated polyester and acrylourethane resins (Table 7), a photoinitiator and a plasticizer. Choosing the right photoinitiator and co-photoinitiator was an important part of this invention. The photoinitiator should be in the range from 0,8–7,5% and co-photoinitiator range up 6% of the total weight of the resin mixture. Photoinitiators were chosen from the group consisting of morpholino containing photoinitiators (Irgacure 369, Irgacure 907), phenol containing photoinitiators (Darocur 2959), phosphine containing photoinitiators (Lucirin TPO) and ketal containing photoinitiators (Irgacure 651). The combination of two photoinitiators such as Irgacure 651 and Lucirin TPO was applied to mixtures containing pigment [88].

For powder formulation, Maurin et al. used two difunctional resins, one urethane acrylate (UA), and one unsaturated polyester methacrylate (PEMA). Supplementary acrylate monomers with different functionality degrees were used in some formulation: hexanediol diacrylate, trimethylolpropane triacrylate, and pentaerythritol tetra-acrylate. The two solid resins UA and PEMA are amorphous materials and their glass transition (T_g) was determined by DSC around 50 °C. Number average molecular weight (Mn) of UA and PEMA was evaluated by SEC at 2000 and 6000 g/mol respectively. As photoinitiator Irgacure 2959 was selected. In this experiment, the photopolymerization process of UV powders was studied. By incorporating multifunctional monomers, the reactivity of the system has been improved, resulting in a lower curing temperature. The reactivity of the PEMA-based formula is significantly lower than UA in terms of polymerization rate and final conversion. This is due to the difference in molecular weight of the resins, because for UA M_n is 2000 g/mol and for PEMA M_n is 6000 g/mol, the molar concentration in reactive function is significantly lower for PEMA. This leads to a less effective propagation stage in the polymerization process. In addition, the difference in molecular weight also changes the viscosity in the molten state. The viscosity will be much higher for PEMA based preparations containing longer chains and thus showing less mobility. PEMA ends up with methacrylate functions which are generally less reactive due to the presence of methyl, while UA ends up with acrylic groups which are more reactive. Differences in coating properties occurred depending on the type of incorporated acrylic monomers. High polymerization rate and final conversion were achieved with a

temperature increase of up to 110 °C [89,90].

Alcón et al. presented the development of photoluminescent powder coating by a UV curing process. Powder coating formulation consisted of unsaturated polyester resin ($T_g = 52,7$ °C, viscosity at 200 °C is 3650 m Pa·s), photoluminescent pigment based on strontium aluminate (SrAl_2O_4) and the photoinitiator 1-4-[(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-propan-1-one. Previously, photoluminescent pigments were used in liquid coatings. In the case of powder coatings, the main problem was to determine the parameters of the extruder and mill, mainly the temperature, to prevent the loss of photoluminescent properties. After optimization of the processing conditions, new photoluminescent UV-curing powder coatings were obtained. Their advantage was that they were ecological and could be used for coating heat-sensitive substrates [91].

4.3. Dendritic polymers

One of the paths to lower the curing temperature is the use of dendritic polymers, comprising dendrimers and hyperbranched polymers. By dendritic polymers we mean highly branched macromolecules based on AB_x -monomers, introducing a potential branch point in each repetitive unit. Dendritic polymers can have unique properties such as low melt viscosity as a function of molar mass and high solubility in different solvents compared to their linear analogues. In addition, hyperbranched polymers can act as scaffold for functional groups. It has also been shown that crystal chains are grafted into hyperbranched polymers, resulting in semi-finished products between star and hyperbranched polymers. The research paper review shows some successes in this area.

In order to synthesize semi-crystalline polyester resins for UV-curable powder coating two stages were performed: grafting of ϵ -caprolactone onto hydroxy-functional hyperbranched polyester and then ending of poly(ϵ -caprolactone)-chains (PCL-chains) with methacrylate groups. BoltornTM-H20 (theoretical molecular weight of 1750 g/mol and an average of 16 hydroxyl end groups per molecule) and BoltornTM-H40 (theoretical molecular weight of 7300 g/mol and an average of 64 hydroxyl end groups per molecule) were used as hyperbranched polyester (Fig. 9). Modification of the end groups of the hyperbranched polymer is carried out in order to change the physical properties. The size of the hyperbranched polyester and the length of the PCL-chains are two parameters that can be altered to obtain changes in the properties. Crosslinking was conducted by introducing methacrylate groups. The study shows that before curing T_m is lower for polymers containing

Table 7

The structure of resins used in free radical curable powder composition [88].

Resins type	Chemical structure	
Acrylourethane type resins		$n = 1, 2, 3 \dots$ $R_1 = \text{alkyl}$ $R_2 = \text{aryl, alkyl or aricyclic}$ $R_3 = \text{hydrocarbon backbone for mono-ol, diol, triol, reactant for } n = 1, 2, 3 \dots \text{ respectively}$
Unsaturated polyester resins	<p>Maleate containing resins</p> <p>Fumarate containing resins</p>	$R_1, R_2 = \text{oligomer or polymer consisting of glycols and mono or polybasic acids}$

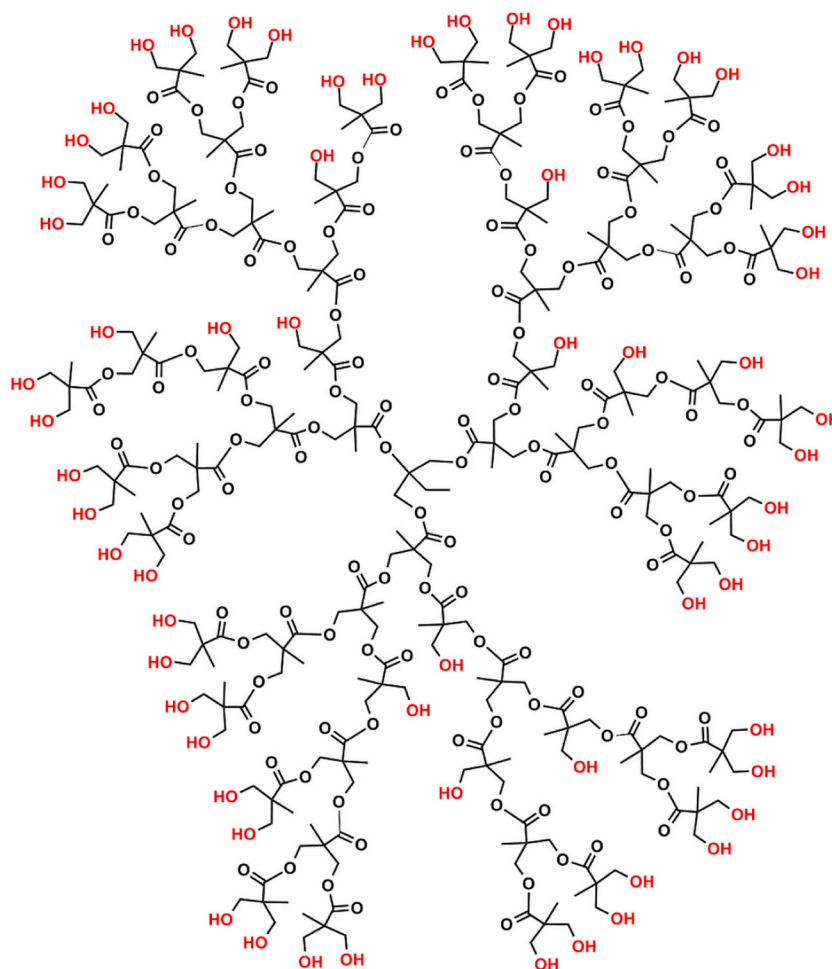


Fig. 9. Boltorn™ Regular H40 (<https://www.polymerfactory.com/product-page/boltorn-regular-h40>).

shorter PCL segments. Also overall degree of crystallinity is lower since the weight fraction of the amorphous core is larger. Using the DMTA method after curing, it was found that resins, having short PCL chains, did not crystallize at all in the crosslinked state, while resins, having longer PCL chains, crystallized to some extent. The obtained results indicate that the resins have suitable rheological properties for use in low-temperature systems and that the resin structure has a significant influence on the properties of the obtained coating [92].

Another work using a hydroxy-functional, hyperbranched, aliphatic polyester (Boltorn™-H30) also presents rheological behavior during UV-curing of a semi-crystalline star branched polyester. Study result shows that the gel time increase linearly with increasing molecular weight and the rubber plateau modulus decreases with increasing length of PCL-chains. Crystallization can also be avoided by using shorter grafts. The appropriate selection of the length of PLC-chains allows a certain degree of tailoring of properties such as gel time, final module and final degree of crystallization [93].

The use of dendritic polymers and other branched polymers as binders for low-temperature curing powder coatings has been used in many scientific studies. P. Löwenhielm et al. synthesized and then characterized thermosetting resins based on semi-crystalline poly(dimethyl trimethylene carbonate) (PDTC). Functionalization of the end groups of the chain was accomplished with methacrylic anhydride. To determine the possibility of using the resin in powder systems, thermal and rheological properties must be specified. DSC measurements carried out on uncrosslinked polycarbonate resins show a T_g around 30 °C and melting temperatures between 85 °C and 120 °C. The melting point increased with chain length was decreased by the introduction of

branching. The obtained melting points are close to the processing temperatures that allow the application of a powder coating on a heat sensitive substrate such as MDF. Also the prepared powder characterized by good storage stability. During rheological studies the melting point changed with chain length and architecture in the same way as observed in the DSC analysis, the melting point decreased with decreasing chain length and branching. It was also shown that architecture has a significant influence on the melt viscosity. The viscosity decreased with the introduction of branching. Methacrylated polycarbonate was mixed with Irgacure 184 as photoinitiator to achieve UV-curable powder coatings compositions. Cross-linked films were obtained after UV irradiation in the molten state. Cured coatings showed 1-2H pencil hardness, good adhesion, good chemical resistance and leveling on metal substrate was achieved at 120 °C in 3–4 min [94].

Cheng and al. used semi-crystalline grafted poly(ester-amide) with long alkyl chains for the UV-curable powder system. The authors synthesized semi-crystalline hyperbranched poly(ester-amide) contained hydroxyl end groups (HP) and mixed it with IPDI-C18 (isophorone diisocyanate/octadecyl alcohol) and IPDI-HEA (isophorone diisocyanate/2-hydroxyethylacrylate) in different ratios. 1-Hydroxycyclohexyl phenyl ketone (Irgacure 184) was chosen as a suitable photoinitiator. In this study, the long alkyl chains for forming the semi-crystalline polymer, was introduced to maintain storage stability, and the hyperbranched structure as a “core” provided a rapid drop in the viscosity at a desired temperature. It can be noticed that T_g of HP increases after grafting with long alkyl chains and is in the range 38–42 °C. It was also found that T_m is about 120 °C, which means that resins can be used on heat sensitive substrates. Studies on photopolymerization kinetics show

that synthesized compounds provide a good basis for further development of these UV formulations due to the high photopolymerization rate and final unsaturation conversion. It was also shown that the higher concentration of the terminal double bond results in the higher hardness of coating due to the higher crosslinking density [95].

The hyperbranched polymer was also used by Pirozhnikov et al. to the formulation of a UV-curable powder coating. They synthesized new fluorinated reactive derivatives of a hyperbranched polyester polyol of second-generation Boltorn™H20. These synthesized products were used as modifiers for a UV-curable powder mixture based on unsaturated oligoester dimethacrylates. The obtained coatings were characterized by improved hydrophobicity, due to increasing the contact angle from 60° to 90°-102° [96].

UV-curable powder coatings may also be based on dendritic poly(ether-amide). These prepolymers were synthesized by modifying hydroxyl end-groups of dendritic poly(ether-amide) with aromatic urethane acrylate and octadecyl isocyanate. To cure the coating, Irgacure 184 was added. The obtained resins have the T_g of above 40 °C and the T_m of approximately 120 °C. Both semi-crystalline products can be molten at the temperature of 140 °C. The synthesized products can be successfully used as a resin for UV-curable powder coatings suitable for heat-sensitive substrates [97].

Patent CN 111647348A discloses the invention of a low-temperature, ultraviolet-curable powder coating based on the hyperbranched polyurethane oligomer containing porous biomass carbon. The glass transition temperature of the used hyperbranched polyurethane oligomer is in the range of 50–65 °C, and the melting temperature is in the range of 70–100 °C. According to the invention, a low temperature ultraviolet curable powder coating comprises the following components by weight: 100 parts hyperbranched polyurethane oligomer; 5–15 parts porous biomass carbon; 3–7 parts photoinitiator; 0.5–1.2 parts leveling agent; and 0.3 defoaming agent. The authors presented raw materials specially selected and proportioned, additionally porous biomass carbon is introduced as an ingredient from renewable sources to fill and modify a hyperbranched polyurethane oligomer resin matrix. The resulting low-temperature UV-cured powder coating has excellent hardness, abrasion resistance, acid and alkali resistance, and is suitable for conventional powder coating preparation process, so that the stringent coating requirements of the wood product coating can be met [98].

4.4. (Meth)acrylic resins

In 1998 Johansson et al. presented a study on UV-curing low-temperature powder coatings. In low-temperature formulations it is important to achieve appropriate rheological properties, one way to improve the rheological properties is to change the physical properties of the resin itself. For this purpose a mixture consisting of amorphous and crystalline parts in the appropriate molar ratio was used. Unfortunately, a crystalline compound often causes sagging, but the combination with an amorphous compound gives good flow properties of mixture. In the research as amorphous methacrylate functional prepolymers the structure based on a hydroxyfunctional copolymer of methyl methacrylate (MMA) and hydroxyethyl methacrylate (HEMA) on which the hydroxyl groups were methacrylate was chosen. As crystalline part of formulation the crystalline acrylate with melting point of 106 °C and methacrylate monomers with melting point of 72–74 °C was selected. The studies show viscosity measurement as a function of temperature. For amorphous resin the decrease in viscosity is so extended above T_g that the temperature had to be raised well above 120 °C in order to obtain a sufficiently low viscosity for good film formation. For a mixture containing amorphous resin and crystalline acrylate with melting point of 106 °C, it can be seen that above the crystalline melting point, a noticeable decrease in viscosity is achieved, which gives good flow properties. Mixtures were cured thermally or under UV influence. The results show that the combination of amorphous resin with crystalline

monomers in the powder coating formulation allows for good storage stability below T_g combined with good flow properties above the melting point. For crystalline acrylate the melting point is quite high, therefore a monomer with a lower melting point must be used to obtain a system that can be cured at low temperatures (80–110 °C). Mixture was thermally or UV cured. During thermal curing it was noticed that polymerization starts immediately after the end of the melting process, limiting the polymer flow, i.e. films with poor surface properties (orange peel) are formed. Polymerization can be delayed by adding inhibitors that absorb the initially formed free radicals. Problems with oxygen inhibitors occurred to a much higher degree during thermosetting than during photo curing. UV-curing is much faster and reduces problems with oxygen inhibition. The study shows that the curing of films from a mixture containing a crystalline methacrylate monomer has been completely inhibited by atmospheric oxygen, while the curing of a mixture containing a crystalline acrylate monomer has been inhibited only on the film surface. This showed that methacrylates are much more sensitive to oxygen inhibition than acrylic monomers. Both systems were fully cured when the resins were placed between two glass plates, limiting access to atmospheric oxygen. In the case of photocuring, the powders were melted on glass plates and cured with UV rays immediately after the coating was formed. Compared to thermosetting the flow and formation of the coating was not affected by premature curing, the effect of oxygen inhibition was reduced. A small amount of oxygen inhibition giving a slightly sticky surface was visible, but the films were hard and smooth [99].

In 2008 Ratliff et al. in US patent 2008/0255319 A1 presented the invention about powder coating binders consist of polyurethane contained (meth)acrylate groups. The obtained binders comprising reacting: one or more di- or polyisocyanates or mixtures thereof, one or more monofunctional isocyanate-reactive compounds (hydroxy-ethyl acrylate and the isomeric hydroxypropyl acrylates are preferred); and an aliphatic polycarbonate polyester having between 2 and 12 methylene groups in the repeating unit. According to the invention, the mixture can be cured by UV irradiation or in two steps combined with thermal curing [100].

In 2018, patent CN 108659684A disclosed an invention of a UV-curable powder coating based on crystallized and semi-crystallized type acrylate polymer, a photoinitiator composition, filling powder, titanium dioxide, leveling agent, a loose additive and a polymerization inhibitor [101].

4.5. Epoxy oligomers

K. Biller et al. in US patent 5,789,039 and 5,935,661 presented invention about powder coatings curable by means of exposure to ultraviolet radiation, based upon cationic curing. The invention relates to with chemical compositions leading to improved powder coatings and the possibility of using them to cover heat sensitive substrate. They demonstrated that for powder coating composition the most useful epoxy resin is a modified bisphenol A diglycidyl ether (Fig. 10).

Besides bisphenol epoxides, epoxides derived from novolacs or epoxy cresol novolac can also be used in this invention (Fig. 11).

These chemical compounds are based on aromatic groups however it is possible to use aliphatic type epoxy resins e.g. hydrogenated bisphenol, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate. All presented compounds are liquid, so they must be dried or solvents must be evaporated to achieve solid form. Listed compounds are successfully used in liquid systems, nevertheless, their application in the powder system is a novelty. The typical resins are subsequently blended with the appropriate photoinitiator. If epoxides and vinyl ethers both undergo cationic curing mechanism it is possible to combine them in appropriate ratios. In addition, cationic curing resins can be combined with acrylourethane type resins or unsaturated polyester type resins. The appropriate photoinitiators include sulfonium type photoinitiators, ferrocenium type photoinitiators, benzil dimethyl ketal. An important aspect of this

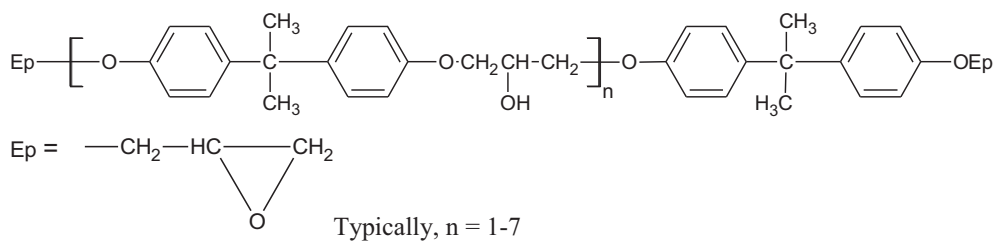


Fig. 10. The structure of bisphenol A modified diglycidyl ether epoxy resin.

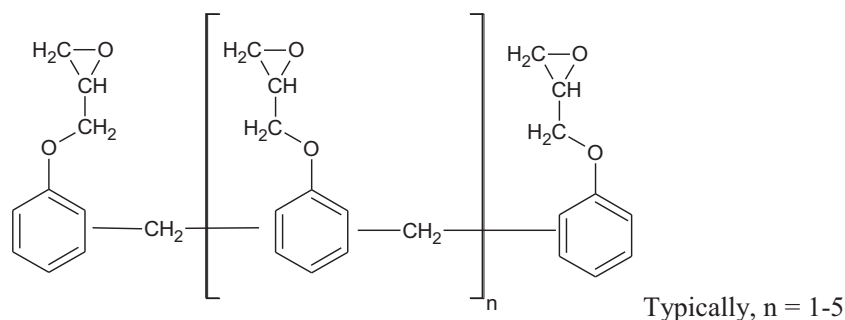


Fig. 11. The structure of epoxy novolac resin.

invention is the addition of hydroxyl-containing compounds to epoxide resins. It is found that the addition of hydroxyl polyester or hydroxyl acrylic compounds have a positive effect on the final coating. These compounds increase the flexibility of the coating. In addition, hydroxyl polyester compounds (hydroxyl number in range 290–310 mgKOH/g) lead to increased curing speed and increases chemical resistance. In general, the addition of hydroxyl polyester contains a terminal hydroxyl group results in better properties of the final cured coatings. The combination of epoxy cresol novolac and bisphenol A epoxy diglycidyl ether and sulfonium-type photoinitiator resulted in a good shell. Addition of hydroxyl-terminated polyester to the mixture allowed to obtain a good powder coating, which is cured by UV radiation having a wavelength in the range of 250–280 nm and exposure in the range of 2–4 J/cm² of coating area [102,103].

4.6. Other resins

Bastani and Moradian presented UV-curable powder coatings containing interpenetrating polymer networks (IPNs). An IPN is a mixture of two or more polymer networks in which at least one of them has been synthesized and/or crosslinked in the presence of the other. To prepare the IPN mixture, the authors combined two types of UV-curable powder coatings. A mixture of free radical UV-curable powder coating and cationic UV-curable powder coating were used for this preparation, which was then mixed in appropriate molar ratios. Coatings were cured under UV exposure (7 m/min at 2×80 W/cm² medium pressure Hg lamp) and then post-cured in a 100 °C oven for 5 h. All of the IPN UV-curable powder coatings exhibited only one T_g. The existence of only one single T_g indicates the formation of an IPN and rules out phase separation possibilities. Some properties such as adhesion, hardness, impact strength, solvent resistance (MEK) and salt spray resistance were better when the IPN mixture was used than separate inert UV-curing powder coatings [104].

Polyamides are not currently used as a component of UV powder systems, but can be an alternative to existing ones. They are commonly used in thermal powder systems. Polyamides are characterized by specific properties such as high tensile strength at break, good resistance to creep and abrasion and also are very resistant to solvents, bases, oils and fats. To use these unique properties Minsta et al. have synthesized

α,ω -unsaturated copolyamide 6/11/12 having low molecular weight and melting point. In this study, two photoinitiators were chosen: the benzophenone and the 4-phenylbenzophenone. The copolyamide is the hydrogen donor. The photocuring study of the copolyamide in the presence of this photoinitiator has shown that covalent links between polyamide chains can be established under UV irradiation, even at the solid state. Changes in temperature and irradiation time lead to differences in crystalline and amorphous fractions but this has little effect on the resistance of cured materials to swelling in water, acetone and acetonitrile. Studies show that the best properties of the coating result from a compromise between crystallinity and crosslinking [105].

The synthesis of a special copolyamide is also presented by Rejaibi et al. In their research series of partially or fully renewable copolyamides of M_n around 7000 g/mol and exhibiting carbon-carbon double bonds was obtained. The (11-aminoundecanoic acid, octadec-9-en-1,18-dioic acid, dodecan-1,12-diamine) and ((9Z)-octadecene-1,12-diamine) were used as co-monomers. The relative composition of monomers and/or the amount of side chains and/or the amount of unsaturated repeating units were changed in the study. This resulted in copolyamides exhibiting low glass transition temperature from -31 to 3 °C and low melting point from 60 to 143 °C. This obtained copolyamides could be considered as new bio-based UV-curable powder coatings [106].

In 2018, patent CN 108659684A disclosed an invention of a UV-curable powder coating based on crystallized and semi-crystallized type acrylate polymer, a photoinitiator composition, filling powder, titanium dioxide, leveling agent, a loose additive and a polymerization inhibitor [106].

Mutiah et al. in 1999 presented the invention about dual thermal and UV curable powder coatings. The patent presents a combination of two initiators, a thermal and a photo initiator, where UV initiators cures the surface, while the thermal initiator cures the lower layers near the substrate. The compositions of dual thermal and UV curable powder coatings includes: a) an unsaturated resin selected from unsaturated polyesters, unsaturated polyacrylates, unsaturated polymethacrylates, b) optional second co-polymerizable resin crosslinker having a functional group selected from vinyl ether, acrylate, methacrylate, and allyl ester groups c) a photoinitiator selected from photolytically activated free radical generating compounds d) a thermal initiator selected from thermally activated free radical generating compound such as peroxides,

Table 8

Formulation of powder coating presented in invention.

	Formulation of powder coatings	Type of curing
Example 1	Pigmented polyester/vinyl ether	Thermal and UV
Comparative example 1	Pigmented polyester/vinyl ether	UV
Example 2	Pigmented polyester/allyl ester	Thermal and UV
Comparative example 2	Pigmented polyester/allyl ester	Peroxide
Example 3	Pigmented acrylated epoxy	Thermal and UV
Comparative example 3	Pigmented acrylated epoxy	Peroxide

azo compounds e) an opacifier selected from pigments, fillers. The authors presented and compared dual thermal and UV cured powder compositions with UV cure only and peroxide cure only compositions (Table 8). In addition the powder coating composition may also contain conventional powder coating additives, such as gloss control aids, powder flow aids, leveling agents, dispersants, anticratering agents, stabilizers and other standard materials.

The powder coatings were prepared by grinding all ingredients and then melt blended in extruder. Melt blending was carried out in the temperature range of between about 80°C and about 120°C. It is important to control of the extruder temperature in order to minimize any curing and gelation from taking place in the extruder. After that extruded composition is ground in the mill to powder and then screened to achieve the powder particle size about 30 µm. Subsequently obtained powder coatings are sprayed onto the substrate by electrostatic powder spray techniques, such as corona discharge or triboelectric electrostatic spray techniques. The powder coating is then melted at a suitable temperature in a convection or IR oven and then the molten. The examples shows that dual thermal and UV curable powder coatings are characterized by the following properties: long shelf life at temperatures preferably up to about 30°C; ability to flow out at relatively low temperatures preferably between about 70°C and about 120°C; relatively low flow viscosity between 100 and 4000 cone and plate; rapid cure; good flexibility, adhesion, hardness, scratch resistance, etc. The surprising finding is that the thermal initiator, such as a peroxide, improves through cure and adhesion to the substrate without impairing the flow out behavior and without detracting from the smoothness and desired glossiness of the cured film. It was important to achieve dual thermal and UV curable powder coatings that have relatively low cure temperatures and/or rapid cure speeds for safe curing on heat sensitive substrates without damaging or worsening the substrate [107].

C. Li et al. presented study about poly(limonene carbonate)s (PLCs) as UV-curable powder coating binders. The resins were developed using limonene oxide, which is a bio-based epoxide derived from limonene that is found in orange or turpentine oil. MW of the resins was in the range of 2.8–6.0 kDa and Tg was in the range of 71–85 °C. The powder coating containing PLC polymer, TMPMP curing agent and photoinitiator Irgacure 819, heated for 2 min at 120 °C under IR and cured under UV light, formed a glossy, low color and transparent clearcoat with good external durability (due to the aliphatic backbone) and good chemical resistance. Increasing the temperature to 130 °C resulted in coatings with a better appearance than the 120 °C due to better flow and leveling [108].

5. Conclusion

In this paper, we have reviewed the UV curable powder coatings, describing the basics of the curing process and the application possibilities. The UV curing technology is increasingly seen as the future technology for industrial coatings. This technology is one of the fastest growing segments of the coating industry and responds to growing environmental concerns and stringent regulations.

UV curable coatings struggle with reactions of inhibition of oxygen polymerization caused by radicals, mainly on the surface. In addition, UV absorbing components that are present in the formulation, such as

pigments, additives or UV absorbers, can cause problems with through curing. Curing in an atmosphere of carbon dioxide and nitrogen eliminates the inhibitory effect of oxygen and accelerates the speed of curing. Recently, significant progress has been achieved in UV curable powder coatings, thanks to the development of highly efficient photoinitiators and highly reactive monomers and functionalized oligomers, which allow the production of tailor-made high molecular weight materials. This has opened the way to new potential applications such as thin coatings and the coating of complex shapes. Also the use of UV radiation allows for lowering the crosslinking temperature, allowing for covering substrates with low thermal resistance, which was previously a problem.

UV curable powder formulations described in patents and journal publications provide the basis for further development. Further research on UV curable powder coatings is still needed to produce tailor-made monomers and improve the properties of the resulting coatings. Due to the variety of monomers, further research should focus on making of functional UV curable powder coatings e.g. high hydrophobic coatings to achieve surfaces easy to clean; flame retardant coatings and high anticorrosion protective coatings. To promote the environment, the raw materials from renewable sources for obtaining of coatings components should be used. In addition to research on improving the properties of the coating, it is important to carry out the investigation on the kinetics of UV initiated reaction polymerization, to consider more deeply the influence of Tg, the molecular mass of the resin and its viscosity or an atmosphere and curing conditions on the curing process, which could contribute to the development of even better process solutions in the future.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This work was supported by Rzeszow University of Technology from UBP.CS 20 001.

References

- [1] T.A. Misev, R. van der Linde, Powder coatings technology: new developments at the turn of the century, *Prog. Org. Coat.* 34 (1998) 160–168, [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(98\)00029-0](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(98)00029-0).
- [2] K.D. Weiss, Paint and coatings: a mature industry in transition, *Prog. Polym. Sci.* 22 (1997) 203–245, [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(96\)00019-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(96)00019-6).
- [3] Z. Du, S. Wen, J. Wang, C. Yin, D. Yu, J. Luo, The review of powder coatings, *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* 04 (2016) 54–59, <https://doi.org/10.4236/msce.2016.43007>.
- [4] B. Pilch-Pitera, D. Czachor, K. Kowalczyk, E. Pavlova, J. Wojturski, Ł. Florczak, Ł. Byczyński, Conductive polyurethane-based powder clear coatings modified with carbon nanotubes, *Prog. Org. Coat.* 137 (2019), 105367, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105367>.
- [5] M. Fernández-Álvarez, F. Velasco, A. Bautista, Epoxy powder coatings hot mixed with nanoparticles to improve their abrasive wear, *Wear.* 448–449 (2020), 203211, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203211>.
- [6] Atul Tiwari, A. Galanis, M.D. Soucek, *Biobased and Environmental Benign Coatings*, Wiley, 2016.
- [7] M.J. Nine, S. Kabiri, T.T. Tung, D.N.H. Tran, D. Losic, Electrostatic powder coatings of pristine graphene: a new approach for coating of granular and fibrous substrates, *Appl. Surf. Sci.* 441 (2018) 187–193, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.204>.
- [8] M.I. Binay, S.K. Kirdeciler, B. Akata, Development of antibacterial powder coatings using single and binary ion-exchanged zeolite A prepared from local kaolin, *Appl. Clay Sci.* 182 (2019), 105251, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105251>.
- [9] S.J. García, A. Serra, J. Suay, New powder coatings with low curing temperature and enhanced mechanical properties obtained from DGEBA epoxy resins and meltdrum acid using erbium triflate as curing agent, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 45 (2007) 2316–2327, <https://doi.org/10.1002/pola.21998>.
- [10] Q. Yang, Y. Ma, J. Zhu, K. Chow, K. Shi, An update on electrostatic powder coating for pharmaceuticals, *Particology* 31 (2017) 1–7, <https://doi.org/10.1016/j.partic.2016.10.001>.

- [11] M. Fernández-Álvarez, F. Velasco, A. Bautista, B. Galiana, Functionalizing organic powder coatings with nanoparticles through ball milling for wear applications, *Appl. Surf. Sci.* 513 (2020), 145834, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145834>.
- [12] B. Pilch-Pitera, Ł. Byczyński, B. Myśliwiec, Study on the synthesis of new blocked polyisocyanates as crosslinking agents for hydrophobic polyurethane powder clear coatings, *Prog. Org. Coat.* 113 (2017) 82–89, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.08.011>.
- [13] B. Pilch-Pitera, Ł. Byczyński, Study on the thermal behavior of new blocked polyisocyanates for polyurethane powder coatings, *Prog. Org. Coat.* 101 (2016) 240–244, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.08.013>.
- [14] B. Pilch-Pitera, M. Kędzierski, E. Olejnik, S. Zapotoczny, Structure and properties of polyurethane-based powder clear coatings systems modified with hydroalcalites, *Prog. Org. Coat.* 95 (2016) 120–126, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.03.009>.
- [15] Introduction to polyurethane chemistry, in: *Polyurethanes*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, 2014, pp. 105–126, <https://doi.org/10.1002/9781118901274.ch3>.
- [16] V. Mannari, C.J. Patel, *Understanding Coatings Raw Materials*, Vincentz Network, 2015.
- [17] R.S. Rawat, N. Chouhan, M. Talwar, R.K. Diwan, A.K. Tyagi, UV coatings for wooden surfaces, *Prog. Org. Coat.* 135 (2019) 490–495, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.06.051>.
- [18] A. Javadi, H.S. Mehr, M. Sobani, M.D. Soucek, Cure-on-command technology: a review of the current state of the art, *Prog. Org. Coat.* 100 (2016) 2–31, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.02.014>.
- [19] X. Wang, Y. Feng, L. Zhang, I. Protsak, R. Jamali, Y. Shu, P. Pal, Z. Wang, J. Yang, D. Zhang, Fast-cured UV-LED polymer materials filled with high mineral contents as wear-resistant, antibacterial coatings, *Chem. Eng. J.* 382 (2020), 122927, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122927>.
- [20] C. Noë, S. Malburet, A. Bouvet-Marchand, A. Graillot, C. Loubat, M. Sangermano, Cationic photopolymerization of bio-renewable epoxidized monomers, *Prog. Org. Coat.* 133 (2019) 131–138, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.03.054>.
- [21] S.P. Pappas, UV curing by radical, cationic and concurrent radical-cationic polymerization, *Radiat. Phys. Chem.* 25 (1985) (1977) 633–641, [https://doi.org/10.1016/0146-5724\(85\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0146-5724(85)90143-8).
- [22] M. Sadej, H. Gojzewski, P. Gajewski, G.J. Vancso, E. Andrzejewska, Photocurable acrylate-based composites with enhanced thermal conductivity containing boron and silicon nitrides, *Express Polym Lett* 12 (2018) 790–807, <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2018.68>.
- [23] J.W. Halloran, V. Tomeckova, S. Gentry, S. Das, P. Cilino, D. Yuan, R. Guo, A. Rudraraju, P. Shao, T. Wu, T.R. Alabi, W. Baker, D. Legdzina, D. Wolski, W. R. Zimbeck, D. Long, Photopolymerization of powder suspensions for shaping ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 2613–2619, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.003>.
- [24] B. Hwang, T.G. Yun, Stretchable and patchable composite electrode with trimethylolpropane formal acrylate-based polymer, *Compos. Part B* 163 (2019) 185–192, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.11.009>.
- [25] T.J. D'Ovidio, R.M. Roberts, D. Gautam, Z.D. Marks, M. Saraswathy, J. W. Stansbury, D.P. Nair, Photopolymerization kinetics of methyl methacrylate with reactive and inert nanogels, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 85 (2018) 218–224, <https://doi.org/10.1016/j.jmbmm.2018.06.003>.
- [26] L. Deng, L. Tang, J. Qu, Synthesis and photopolymerization of novel UV-curable macro-photoinitiators, *Prog. Org. Coat.* 141 (2020), 105546, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105546>.
- [27] D. Wang, P. Garra, J.P. Fouassier, J. Lalevée, Silane/iodonium salt as redox/thermal/photoinitiating systems in radical and cationic polymerizations for laser write and composites, *Polym. Chem.* 11 (2020) 857–866, <https://doi.org/10.1039/C9PY01819K>.
- [28] Q. Nguyen, N. Nguyen, A. Rios de Anda, V. Nguyen, D. Versace, V. Langlois, S. Naili, E. Renard, Photocurable bulk epoxy resins based on resorcinol derivative through cationic polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.* (2020) 49051, <https://doi.org/10.1002/app.49051>.
- [29] A. Srivastava, D. Agarwal, S. Mistry, J. Singh, UV curable polyurethane acrylate coatings for metal surfaces, *Pigm. Resin Technol.* 37 (2008) 217–223, <https://doi.org/10.1108/036699420810887843>.
- [30] W. Huanyu, K. Huiguang, S. Wenfang, N. Kangming, S. Xiaofeng, Thermal and mechanical properties of UV-cured acrylated hyperbranched polyester and its blends with linear polyurethane acrylate, *J. Coatings Technol.* 75 (2003) 37–40, <https://doi.org/10.1007/BF02697919>.
- [31] C. Decker, Kinetic study and new applications of UV radiation curing, *Macromol. Rapid Commun.* 23 (2002) 1067–1093, <https://doi.org/10.1002/marc.200290014>.
- [32] B. Muller, U. Poth, *Coatings Formulation*, 3rd ed., Vincentz Network, 2017.
- [33] Artur Goldschmidt, Hans-Joachim Streitberger, *BASF Handbook. Basic of Coating Technology*, 3rd ed., Vincentz Network, Germany, 2017.
- [34] Ewa Andrzejewska, *Fotoinicjowana polimeryzacja monomerów wielofunkcyjnych*, *Polimery*. 46 (2001) 88–99.
- [35] J. Christmann, C. Ley, X. Allonas, A. Ibrahim, C. Croutx-Barghorn, Experimental and theoretical investigations of free radical photopolymerization: inhibition and termination reactions, *Polymer*. 160 (2019) 254–264, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.11.057>.
- [36] R. Podsiadły, K. Podemska, A.M. Szymczak, Novel visible photoinitiators systems for free-radical/cationic hybrid photopolymerization, *Dyes Pigments* 91 (2011) 422–426, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.05.012>.
- [37] W. Chen, L. Wang, X. Liu, B. Chen, G. Zhao, Synthesis and preliminary photopolymerization evaluation of novel photoinitiators containing phototrigger to overcome oxygen inhibition in the UV-curing system, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 388 (2020), 112187, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112187>.
- [38] Frank N. Jones, Mark E. Nichols, Socrates Peter Pappas, *Organic Coatings. Science and Technology*, 4th ed., Wiley, 2017.
- [39] J.V. Crivello, 4,37 - photopolymerization, in: K. Matyjaszewski, M. Möller (Eds.), *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Elsevier, Amsterdam, 2012, pp. 919–955, <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00123-0>.
- [40] P. Xiao, J. Zhang, F. Dumur, M.A. Tehfe, F. Morlet-Savary, B. Graff, D. Gimes, J. P. Fouassier, J. Lalevée, Visible light sensitive photoinitiating systems: recent progress in cationic and radical photopolymerization reactions under soft conditions, *Prog. Polym. Sci.* 41 (2015) 32–66, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.09.001>.
- [41] J.-P. Fouassier, *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring: Fundamentals and Applications*, Hanser, Munich, 1995.
- [42] J.-P. Fouassier, J.F. Rabek, *Radiation Curing in Polymer Science and Technology Volume I: Fundamentals and Methods*, Elsevier, London, 1993.
- [43] E. Andrzejewska, Free-radical photopolymerization of multifunctional monomers, in: *Three-Dimensional Microfabrication Using Two-Photon Polymerization*, Elsevier, 2020, pp. 77–99, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817827-0.00002-3>.
- [44] E. Andrzejewska, Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers, *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 605–665, [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00004-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00004-1).
- [45] A. Ibrahim, V. Maurin, C. Ley, X. Allonas, C. Croutx-Barghorn, F. Jasinski, Investigation of termination reactions in free radical photopolymerization of UV powder formulations, *Eur. Polym. J.* 48 (2012) 1475–1484, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.05.019>.
- [46] C. Decker, UV-radiation curing of adhesives, in: *Handbook of Adhesives and Surface Preparation*, Elsevier, 2011.
- [47] E.G. Leggesse, W.-R. Tong, S. Nachimuthu, T.-Y. Chen, J.-C. Jiang, Theoretical study on photochemistry of Irgacure 907, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 347 (2017) 78–85, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.07.018>.
- [48] C. Decker, Photoinitiated crosslinking polymerisation, *Prog. Polym. Sci.* 21 (1996) 593–650, [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(95\)00027-5](https://doi.org/10.1016/0079-6700(95)00027-5).
- [49] P. Castell, M. Wouters, H. Fischer, G. De With, Kinetic studies of a UV-curable powder coating using photo-DSC, real-time FTIR and rheology, *J. Coat. Technol. Res.* 4 (2007) 411–423, <https://doi.org/10.1007/s11998-007-9056-6>.
- [50] T. Corrales, F. Catalina, C. Peinado, N.S. Allen, Free radical macrophotoinitiators: an overview on recent advances, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 159 (2003) 103–114, [https://doi.org/10.1016/S1016-6030\(03\)00175-8](https://doi.org/10.1016/S1016-6030(03)00175-8).
- [51] A. Hermann, D. Burr, V. Landry, Comparative study of the impact of additives against oxygen inhibition on pendulum hardness and abrasion resistance for UV-curable wood finishes, *Prog. Org. Coat.* 148 (2020), 105879, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105879>.
- [52] K. Studer, C. Decker, E. Beck, R. Schwalm, Overcoming oxygen inhibition in UV-curing of acrylate coatings by carbon dioxide inerting, part I, *Prog. Org. Coat.* 48 (2003) 92–100, [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(03\)00120-6](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(03)00120-6).
- [53] B. Husár, S.C. Ligon, H. Wutzel, H. Hoffmann, R. Liska, The formulator's guide to anti-oxygen inhibition additives, *Prog. Org. Coat.* 77 (2014) 1789–1798, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.06.005>.
- [54] J. Lalevée, A. Dirani, M. El-Roz, X. Allonas, J.P. Fouassier, Silanes as new highly efficient co-initiators for radical polymerization in aerated media, *Macromolecules*. 41 (2008) 2003–2010, <https://doi.org/10.1021/ma702301x>.
- [55] D. Nowak, J. Ortyl, I. Kamińska-Borek, K. Kukula, M. Topa, R. Popielarz, Photopolymerization of hybrid monomers, *Polym. Test.* 64 (2017) 313–320, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.10.020>.
- [56] D. Nowak, J. Ortyl, I. Kamińska-Borek, K. Kukula, M. Topa, R. Popielarz, Photopolymerization of hybrid monomers, part II: determination of relative quantum efficiency of selected photoinitiators in cationic and free-radical polymerization of hybrid monomers, *Polym. Test.* 67 (2018) 144–150, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.02.025>.
- [57] I.V. Khudyakov, Fast photopolymerization of acrylate coatings: achievements and problems, *Prog. Org. Coat.* 121 (2018) 151–159, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.04.030>.
- [58] J. Zhou, X. Allonas, A. Ibrahim, X. Liu, Progress in the development of polymeric and multifunctional photoinitiators, *Prog. Polym. Sci.* 99 (2019), 101165, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.101165>.
- [59] J. Kreutzer, K. Kaya, Y. Yagci, Poly(propylene oxide)-thioxanthone as one-component type II polymeric photoinitiator for free radical polymerization with low migration behavior, *Eur. Polym. J.* 95 (2017) 71–81, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.07.030>.
- [60] X. Li, Z. Liu, P. Hong, L. Chen, X. Liu, Synthesis of organic and inorganic hybrid nanoparticles as multifunctional photoinitiator and its application in UV-curable epoxy acrylate-based coating systems, *Prog. Org. Coat.* 141 (2020), 105565, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105565>.
- [61] D. Karaca Balta, Ö. Karahan, D. Avci, N. Arsu, Synthesis, photophysical and photochemical studies of benzophenone based novel monomeric and polymeric photoinitiators, *Prog. Org. Coat.* 78 (2015) 200–207, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.09.003>.
- [62] B. Cesur, O. Karahan, S. Agopcan, T.N. Eren, N. Okte, D. Avci, Difunctional monomeric and polymeric photoinitiators: synthesis and photoinitiating behaviors, *Prog. Org. Coat.* 86 (2015) 71–78, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.04.010>.

- [63] T. Li, Z. Su, H. Xu, X. Jiang, X. Ma, J. Yin, Hyperbranched poly(ether amine) (hPEA) as novel backbone for amphiphilic one-component type-II polymeric photoinitiators, *Chin. Chem. Lett.* 29 (2018) 451–455, <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2017.09.016>.
- [64] D. Wang, F. Szillat, J.P. Fouassier, J. Lalevée, Remarkable versatility of silane/iodonium salt as redox free radical, cationic, and photopolymerization initiators, *Macromolecules*. 52 (2019) 5638–5645, <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b00952>.
- [65] S. Dadashi-Silab, S. Doran, Y. Yagci, Photoinduced electron transfer reactions for macromolecular syntheses, *Chem. Rev.* 116 (2016) 10212–10275, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00586>.
- [66] N. Egger, K. Schmidt-Rohr, B. Blümich, W.-D. Domke, B. Stapp, Solid state NMR investigation of cationic polymerized epoxy resins, *J. Appl. Polym. Sci.* 44 (1992) 289–295, <https://doi.org/10.1002/app.1992.070440213>.
- [67] M. Sangermano, M. Periollato, V. Signore, P. Russo Spina, Improvement of the water-vapor barrier properties of an uv-cured epoxy coating containing graphite oxide nanoplatelets, *Prog. Org. Coat.* 103 (2017) 152–155, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.10.032>.
- [68] J. Wang, Y. Jian, J. Nie, Y. He, Solid photopolymerization and polymer properties of octadecyl vinyl ether, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 271 (2013) 105–110, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.08.011>.
- [69] C. Decker, T. Nguyen Thi Viet, D. Decker, E. Weber-Koehl, UV-radiation curing of acrylate/epoxide systems, *Polymer*. 42 (2001) 5531–5541, [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00065-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00065-9).
- [70] R. Schwalm, *UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Applications*, Elsevier, Amsterdam; London, 2007. <http://site.ebrary.com/id/10155873> (accessed September 26, 2019).
- [71] O. Daikos, K. Heymann, T. Scherzer, Monitoring of thickness and conversion of thick pigmented UV-cured coatings by NIR hyperspectral imaging, *Prog. Org. Coat.* 125 (2018) 8–14, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.08.022>.
- [72] C. Schmitz, T. Poplata, A. Feilen, B. Strehmel, Radiation crosslinking of pigmented coating material by UV LEDs enabling depth curing and preventing oxygen inhibition, *Prog. Org. Coat.* 144 (2020), 105663, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105663>.
- [73] J.-W. Park, K.-B. Sim, G.-S. Shim, J.-H. Back, D. Baek, H.-J. Kim, S. Shin, Depth profile of thin coating through surface and interfacial cutting analysis of UV curing system, *Mater. Des.* 178 (2019), 107855, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107855>.
- [74] E. Spyrou, *Powder Coatings Chemistry and Technology*, Vincentz Network GmbH, Hannover, 2012.
- [75] Chhiu-Tsu Lin, Conductive emulsion for preparing surface for powder coating, U. S. Patent 7 749 607, 2010.
- [76] A. Golgoon, M. Aliofkhaeze, M. Toorani, Nanocomposite protective coatings fabricated by electrostatic spray method, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 54 (2018) 192–221, <https://doi.org/10.1134/S207020511802017X>.
- [77] R.W. Stowe, Aspects of Radiometry and Process Verification for 3D UV Processing, *RadTech Europe*, 2003, pp. 821–828.
- [78] R.W. Stowe, Equipment for UV curing, in: *International Coatings Expo (ICE) and Technology Conference*, Chicago, 2000, pp. 1–17.
- [79] Helios quartz-mercury medium pressure UV lamps, (n.d.). <https://www.heliosquartz.com/prodotti/mercury-medium-pressure-uv-lamps/?lang=en> (accessed October 12, 2020).
- [80] E. Beck, UV curing under carbon dioxide, *RadTech Berlin*. (2003) 857–863.
- [81] S. Gutowski, *From Nature's Designs to Advanced Sustainable Coatings*, Düsseldorf, 2013, p. 15.
- [82] U.S. Pat. No. 4,129,488, 1978, n.d.
- [83] A. Wenning, Tailor-made UV-curable powder clear coatings for metal applications, *macromolecular symposia*. (2002) 507–603.
- [84] F. Giselher Wenning, E. Spyrou, *Radiation Curable Powder Coating Composition and Their Use*, US 2003/0125456 A1, 2003.
- [85] A. Wenning, F. Giselher, E. Spyrou, *UV Curable Powder Coating Composition*, US 6,747,070 B2, 2004.
- [86] V. Maurin, C. Croutxé-Barghorn, X. Allonas, J. Brendlé, J. Bessières, A. Merlin, E. Masson, UV powder coatings containing synthetic Ag-beidellite for antibacterial properties, *Appl. Clay Sci.* 96 (2014) 73–80, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.03.013>.
- [87] T.J. Hammer, H.M.S. Mehr, C. Pugh, M.D. Soucek, Urethane methacrylate reactive diluents for UV-curable polyester powder coatings, *J. Coat. Technol. Res.* 18 (2021) 333–348, <https://doi.org/10.1007/s11998-020-00391-8>.
- [88] K.M. Biller, B.A. MacFadden, *Radiation Curable Powder Coatings for Heat Sensitive Substrates*, US 5,877,231, 1999.
- [89] V. Maurin, C. Croutxé-Barghorn, X. Allonas, Photopolymerization process of UV powders. Characterization of coating properties, *Prog. Org. Coat.* 73 (2012) 250–256, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.11.010>.
- [90] V. Maurin, J. Bessières, C. Croutxé-Barghorn, X. Allonas, A. Merlin, E. Masson, Wood Coating by UV Powders, (n.d.) 6.
- [91] N. Alcón, A. Tolosa, M.T. Rodríguez, C. Moreno, Development of photoluminescent powder coatings by UV curing process, *Prog. Org. Coat.* 67 (2010) 92–94, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.10.013>.
- [92] M. Johansson, E. Malmstom, A. Jansson, A. Hult, Novel concept for low temperature curing powder coatings based on hyperbranched polyesters, *J. Coatings Technol.* 72 (2000) 49–54, <https://doi.org/10.1007/BF02698470>.
- [93] H. Claesson, E. Malmström, M. Johansson, A. Hult, M. Doyle, J.-A.E. Månson, Rheological behaviour during UV-curing of a star-branched polyester, *Prog. Org. Coat.* 44 (2002) 63–67, [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(01\)00242-9](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(01)00242-9).
- [94] P. Löwenhielm, D. Nyström, M. Johansson, A. Hult, Aliphatic polycarbonate resins for radiation curable powder coatings, *Prog. Org. Coat.* 54 (2005) 269–275, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.06.005>.
- [95] 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, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.04.003>.
- [96] 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, <https://doi.org/10.1134/S1070427213020171>.
- [97] 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, <https://doi.org/10.1002/app.12782>.
- [98] *Low-Temperature Ultraviolet Curing Powder Coating Containing Biomass Porous Carbon and Preparation Method Thereof*, CN 111647348A, 2020.
- [99] M. Johansson, H. Falken, A. Irestedt, A. Hult, On the synthesis and characterization of new low temperature curing powder coatings cured with radiation, *J. Coatings Technol.* 70 (1998) 57–62, <https://doi.org/10.1007/BF02697841>.
- [100] K.M. Ratliff, T. Faecke, *Urethane Acrylates for UV Powder Coatings*, US 2008/0255319 A1, 2008.
- [101] *UV Radiation Curing Powder Coating and Preparation Method and Construction Process Thereof*, CN 108659684A, 2018.
- [102] K.M. Biller, B.A. MacFadden, *Radiation Curing of Powder Coatings on Heat Sensitive Substrates: Chemical Compositions and Processes for Obtaining Coated Workpieces*, US 5,789,039, 1998.
- [103] K.M. Biller, B.A. MacFadden, *Radiation Curing of Powder Coatings on Heat Sensitive Substrates: Chemical Compositions and Processes for Obtaining Coated Workpieces*, US 5,935,661, 1999.
- [104] S. Bastani, S. Moradian, UV-curable powder coatings containing interpenetrating polymer networks (IPNs), *Prog. Org. Coat.* 56 (2006) 248–251, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.06.014>.
- [105] M.N. Mints, L. Lecamp, C. Bunel, A new UV-curable powder coating based on a α,ω -unsaturated copolyamide 6/11/12, *Eur. Polym. J.* 45 (2009) 2043–2052, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.03.023>.
- [106] M. Rejaibi, S. Bigot, N. Kébir, N. Desilles, F. Burel, C. Barrère, M. Hubert-Roux, C. Loutelier-Bourhis, L. Lecamp, Synthesis and physicochemical properties of new fatty (co)polyamides as potential UV powder coating, *Prog. Org. Coat.* 87 (2015) 171–178, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.05.026>.
- [107] J. Mutiah, A.T. Daly, R.P. Haley, J.J. Kozlowski, *Dual Thermal and Ultraviolet Curable Powder Coatings*, US 5,922,473, 1999.
- [108] C. Li, M. Johansson, P. Buijssen, G. Dijkstra, R.J. Sablong, C.E. Koning, Limonene-derived polycarbonates as biobased UV-curable (powder) coating resins, *Prog. Org. Coat.* 151 (2021), 106073, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106073>.

Article

Hydrophobic UV-Curable Powder Clear Coatings: Study on the Synthesis of New Crosslinking Agents Based on Raw Materials Derived from Renewable Sources

Dominika Czachor-Jadacka ¹, Barbara Pilch-Pitera ^{1,*}, Maciej Kisiel ² and Justyna Gumieniak ³

¹ Faculty of Chemistry, Department of Polymers and Biopolymers, Rzeszow University of Technology, Ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, Poland; d440@stud.prz.edu.pl

² Faculty of Chemistry, Department of Industrial and Materials Chemistry, Rzeszow University of Technology, Ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, Poland; m.kisiel@prz.edu.pl

³ Faculty of Mechanics and Technology, Rzeszow University of Technology, Ul. Kwiatkowskiego 4, 37-450 Stalowa Wola, Poland; j.gumieniak@prz.edu.pl

* Correspondence: barbpi@prz.edu.pl

Abstract: Methods for the synthesis of urethane acrylates used as new crosslinking agents for hydrophobic UV-curable powder clear coatings were developed. In the synthesis of urethane acrylates, isophorone diisocyanate, glycerin, xylitol, polyethylene glycol and polysiloxane KF-6000, as well as 2-hydroxyethyl acrylate or 2-hydroxyethyl methacrylate, were used. In order to increase the functionality of urethane acrylates, glycerin and xylitol derived from renewable sources were introduced. The chemical structure of the urethane acrylates was verified by IR spectroscopy. UV-curable powder clear coatings were obtained through a combination of urethane acrylates with unsaturated polyester resins. The thermal behavior and crosslinking density were examined using DMA. The obtained coatings were evaluated by performing the following tests: roughness, gloss, scratch resistance, hardness, adhesion to steel and water contact angle. As part of this research, high hydrophobicity and scratch resistance of UV-curable powder clear coatings were developed, which are a VOC-free and economically attractive alternative method for low thermal resistance surface protection, such as for composites, wood and wood-based materials.

Keywords: UV-curable powder coatings; crosslinking agent; urethane acrylates; xylitol; DMA

Citation: Czachor-Jadacka, D.; Pilch-Pitera, B.; Kisiel, M. Gumieniak, J. Hydrophobic UV-Curable Powder Clear Coatings: Study on the Synthesis of New Crosslinking Agents Based on Raw Materials Derived from Renewable Sources. *Materials* **2021**, *14*, 4710. <https://doi.org/10.3390/ma14164710>

Academic Editor: Evgeny Levashov

Received: 28 July 2021

Accepted: 16 August 2021

Published: 20 August 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Recent years have shown a growing interest in ecological, environmentally friendly coatings which will still offer various functionalities, and thus meet consumers' requirements in furniture, civil engineering and anti-corrosion applications. Powder coatings are among the products that are environmentally friendly. They are characterized by a very low level of VOC (Volatile Organic Compound) emissions, high product performance and low waste generation. Research has shown that VOC emissions from powder coatings are in the range of 0.4–3.0% depending on the chemical composition of the resin [1]. Such a low VOC emission of powder coatings is due to the lack of a liquid vehicle, compared to conventional liquid paints. In the case of liquid paints, most often toxic organic solvents or water are used as the vehicle. In solvent-borne products, compounds composed of 6–10 carbon atoms are mainly emitted, such as toluene, ethylbenzene and xylene [2]. In the case of solvent-based products, VOC emission can reach up to 83.0%, while in water-based products it is much lower, e.g., in latex paints it is 6.6% [3]. In latex paints, the main emission source can be toxic formaldehyde, which is added as an in-can biocide, as well as other additives such as ammonia and coalescent agents, e.g., texanol. Powder coatings are mostly used only for coating substrates resistant

to high temperatures, i.e., metal, ceramics or glass. High temperatures in the range of 160–200 °C for a period 5–20 min must be ensured during their curing. However, with the passing of time, changes and requirements in this area, a lot of research has been carried out on powder coatings for heat-sensitive substrates such as MDF (Medium-density fibreboard), wood panels or plastic [3–7]. For this purpose, one possibility is to use UV light. Due to advantages such as high curing speed and good mechanical properties of the crosslinked coatings, ultraviolet (UV) curing has become a fast and environmentally friendly curing technique [7–10].

SMC Corporation developed the first UV-curable powder coating based on acrylated epoxy and acrylated polyester in 1978. At the time, this formulation offered relatively good, state of the art properties and provided no orange peel effect [11]. Research on UV-curable coatings has developed at an increasingly rapid rate. Various types of resins have emerged, including urethane acrylates (UAs), unsaturated polyester resins [12–15], (meth)acrylic resins [16,17], epoxy resins [18,19], polyamides [20,21], poly (limonene carbonates) and hyperbranched polymers [3,5,21–24].

Wenning presented urethane acrylates as a new type of resin for producing light-induced transparent powder coatings. A combination of amorphous and three (semi) crystalline urethane acrylates was selected as the binder. By mixing them in appropriate proportions, the glass transition temperature and viscosity can be controlled [25]. In a subsequent study in 2003, Wenning et al. described a radiation-curable powder composition containing amorphous urethane acrylate, which was obtained by reacting a polyisocyanate (IPDI (isophorone diisocyanate) is preferred) with a compound containing OH groups and a polymerizable acrylate group (hydroxyethyl acrylate is preferred). The coatings were light, weather stable, flexible, hard and had good adhesion to steel panels [26]. Maurin et al. described a study on the incorporation of silver into a UV powder formulation to develop an antimicrobial coating for wood-based panels. Urethane diacrylate was also chosen as the UV-curable powder resin for the study. UA is an amorphous solid and has a glass transition temperature (T_g) close to 56 °C and the molar mass (M_n) was estimated to be 2000 g/mol. The obtained UV-curable powder coatings could be used as protective and decorative coatings for wood [27].

UV-curable powder coatings give the possibility to replace liquid lacquers in the furniture industry for coating wood or MDF. In addition, a hydrophobic coating ensures better protection of the substrate from moisture and dirt. Moreover, using natural ingredients results in less environmental pollution because they come from renewable sources whose production has less impact on the environment. Li et al. used limonene derivatives for the synthesis of biobased epoxides and obtained UV-curable coatings [28].

The main objective of this study was to develop a method for the synthesis of new urethane acrylates as crosslinkers for hydrophobic UV-curable powder clear coatings for wood-based materials such as MDF or wood. The increase in functionality of polyisocyanates (PICs) was obtained by using a mixture of glycerol and xylitol for their synthesis, and a more hydrophobic characteristic was achieved by introducing a hydroxyl terminated polysiloxane into their structure. Moreover, 2-hydroxyethyl acrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate were used as the components containing unsaturated bonds that polymerize during crosslinking under UV light.

2. Experimental

2.1. Raw Materials and Reagents

Materials included isophorone diisocyanate (IPDI) from Evonic Industries (Essen, Germany), dibutyltin dilaurate (DTBL) from Sigma-Aldrich (Buchs, Switzerland) glycerin from Chempur (Piekary Śląskie, Poland), polyethylene glycol ($M_w = 300$ g/mol) from POCH-Gliwice S.A. (Gliwice, Poland), α,ω -(hydroxyethyleneoxypropylene) polydimethylsiloxane (KF-6000), hydroxyl value: 120 mg KOH/g from Shin-Etsu (Tokyo, Japan), xylitol from J&K Scientific (Beijing, China), 2-hydroxyethyl acrylate (HEA) and 2-

hydroxyethyl methacrylate (HEMA) from Merck (Darmstadt, Germany) and hydroquinone from Alfa Aesar (Haverhill, MA, USA). For powder coatings, hydroxyl terminated unsaturated polyester resin (hydroxyl value: 54.7 mg KOH/g, $\eta_{165} = 6390$ Pa·s, $T_g = 75$ °C (DMA)) from Ciech (Nowa Sarzyna, Poland), photoinitiator Irgacure 651, flow control agent Resiflow PV 88 supplied by Worlée Chemie GmbH (Lauenburg, Germany) and benzoin as degassing agent purchased from Sigma-Aldrich (Buchs, Switzerland) were used.

2.2. A Method for the Synthesis of Crosslinking Agents

The synthesis can be divided into two steps: a polyisocyanate (PIC) was produced in the first step and acrylate or methacrylate containing hydroxyl groups reacted with the isocyanate groups of the polyisocyanate in the second step. Isophorone diisocyanate (IPDI)-and dibutyltin dilaurate as a catalyst (0.1 wt% with respect to diisocyanate) were placed in a glass reactor fitted with a reflux condenser, temperature control, steel agitator, nitrogen inlet and dropping funnel. Meanwhile, a mixture of hydroxyl component, glycerin and xylitol, was made. A beaker with the mixture was placed on a magnetic stirrer at 80 °C and 900 rpm to dissolve the sugar alcohol. After dissolving the xylitol, polyethylene glycol or KF-6000 was then added to the mixture. The mixture was then introduced dropwise into the diisocyanate in the glass reactor. The reaction was carried out at 95 °C for two hours. Then, the reaction mixture was cooled to 80 °C. A calculated amount of 2-hydroxyethyl acrylate or 2-hydroxyethyl methacrylate with hydroquinone (0.1 wt% with respect to 2-hydroxyethyl acrylate or 2-hydroxyethyl methacrylate) was added to the reaction mixture in each case (the molar ratio of -NCO group to -OH at 1:1). The reaction progress was monitored with FT-IR. After the absorption band derived from the -NCO group in the FT-IR spectrum at 2264 cm^{-1} had completely disappeared, the reaction was terminated. The crosslinking agents were named after the first letters of the names of the substrates, e.g., IGKFX/HEA means a PIC made from IPDI, glycerin, KF-6000, xylitol combined with 2-hydroxyethyl acrylate; IGKFX/HEMA means a PIC made of IPDI, glycerin, KF-6000, xylitol combined with 2-hydroxyethyl methacrylate.

2.3. Preparation of Powder Compositions and Coatings

The UV-curable powder clear coating compositions consisted of the crosslinking agent, unsaturated polyester resin, photoinitiator Irgacure 651 (2.5 wt%), degassing agent (0.8 wt%) and leveling agent (1 wt%). The prepared mixture was milled and extruded in a co-rotating twin screw mini extruder EHP 2 × 12 Sline from Zamak (Skawina, Poland). Temperature distribution in the extruder was as follows: zone I—95 °C, zone II—102 °C, zone III—107 °C, adapter—115 °C. Screw rotational speed was 125 rpm. The next step after the extrusion process was to cool the mixture, powder it and then sieve it through a 100 μm sieve. The final powder coatings were treated with a PEM X-1 electrostatic gun, which was controlled with an EPG Sprint X (CORONA) device made by Wagner (Altstätten, Switzerland). Powder coatings were applied to previously prepared steel panels, MDF and wood panels. The applied electrode voltage was 30 kV. In this gun-spraying method, powder particles were transported from the tank by compressed air and electrified by an electrode placed in the gun nozzle. The charged particles were then transferred to grounded steel plates, MDF and wood panels. To prepare the steel plates, they first needed to be degreased with acetone and then immersed in a 1.5% aqueous solution of ESKAPHOR Z 2000C with pH = 5.5 for 4 min to apply the conversion phosphate-zirconium coating. After being removed from the solution, the plates were then washed with distilled water and dried. The MDF panel was cleaned with sandpaper and then dried in an oven to obtain a moisture content in the range of 4–8%. The following step was the curing stage. First, the coatings were melted in an oven at 110 °C for 5 min and then cured using a Dymax UVC-5 Compact Light-Curing Conveyor System equipped with a mercury lamp (high-power lamp 850 W). The obtained coatings were named after

the PIC used as the crosslinking agent, e.g., L-IGKFX/HEMA means a coating cured with IGKFX/HEMA.

3. Measurements

3.1. Characterization of Crosslinking Agents

FT-IR Structural Analysis

The Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) spectrophotometer was applied for recording of crosslinking agents' IR spectra.

3.2. Characterizations of Cured Coatings

3.2.1. DMA Measurements

The DMA/SDTA861e unit from Mettler Toledo (Mettler-Toledo, Columbus, OH, USA) was used for analysis. The analysis conditions were as follows:

- tension mode at a constant frequency: 1 Hz,
- heating rate: 3 °C/min,
- displacement amplitude: max. 10 µm,
- force amplitude: max. 0.1 N,
- temperature range: 0–200 °C,
- sample dimensions: 0.15 × 6.50 × 5.50 mm.

3.2.2. XPS Analysis

A K-Alpha™ X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS) from Thermo Scientific™ (Waltham, MA, USA) was used for analysis. The analysis conditions were as follows:

- X-ray source: monochromatic Al K-alpha,
- energy of X-ray source: 1486.68 eV,
- power of X-ray source: 360 W,
- vacuum range: 10⁻⁹–10⁻⁸ mbar,
- sample dimensions: 1 × 1 cm,
- sample substrate: steel.

3.2.3. Polymerization Test

The test was performed according to the Qualicoat technical requirements [29]. A cotton wool swab was soaked in methyl ethyl ketone (MEK). The coatings were rubbed back and forth with a soaked cotton swab 30 times. Then, 30 min after rubbing, the coating was assessed on a four-point scale. The best (fourth) degree means no noticeable change. Degree 3 is assigned when the coating has a gloss loss of less than 5 units. If the coating becomes matte and it is possible to scratch it with a fingernail, it is classified as the second degree of damage. The first degree is assigned when the coating is deep matte and soft.

3.2.4. Roughness

A Mar Surf PSI profilometer (Mahr GmbH, Göttingen, Germany) was used to measure coating roughness according to standard PN-EN ISO 12085.

Measurements of the surface roughness of the coatings were carried out with a Mahr GmbH Göttingen profilometer (Mahr GmbH, Göttingen, Germany) of the Mar Surf PSI type according to standard PN-EN ISO 12085. Measurements were taken in different parts of the sample with a measuring length equal to LT = 5.600 mm. The measurement results were presented in the form of roughness parameters Ra and Rz.

3.2.5. Gloss

The coating gloss was measured by means of a micro-TRI-gloss µ gloss meter from Byk-Gardner (Geretsried, Germany) according to standard PN-EN ISO 2813.

3.2.6. Adhesion to Steel

The cross-cut test was performed according to standard PN-EN ISO 2409. Six cutters knife from Byk-Gardner (Geretsried, Germany) were used in order to make an incision through the coating into the substrate. The spacing between of cutters was 2 mm.

The incisions were classified on a six-degree scale from 0 to 5. Degree 0 means the best adhesion to the substrate, while degree 5 means the worst adhesion.

3.2.7. Hardness

A König Pendulum tester from Byk-Gardner (Geretsried, Germany) was used to determine the hardness of the coatings, in accordance with standard PN-EN ISO 1522. Relative hardness was calculated as the quotient of the pendulum oscillation time on the investigated coating to pendulum oscillation time on glass.

3.2.8. Scratch Resistance

The scratch resistance test was carried out using the Clemen tester (Elcometer, Manchester, UK) according to PN-EN ISO 1518-1. The measurement consisted in determining the smallest load at which the coating was scratched with a semicircular tip needle.

3.2.9. Water Contact Angle

The water contact angle of the coatings was determined by the “sitting drop” method with the use of an OCA15 EC optical goniometer by Data Physics according to standard EN 828:2000. The volume of the measuring drop was 1 μL and the measurement temperature was 24 ± 1 °C. The drop images were recorded with a camera. The contact angle was determined by means of a control program, after prior determination of the baseline and the drop contour. The arithmetic mean of 10 determinations was adopted as the final result.

4. Results and Discussion

Cycloaliphatic isocyanate (IPDI) was used to obtain the PIC, because the produced coatings have a reduced tendency for yellowing. Additionally, coatings containing IPDI typically exhibit excellent light and weather stability and are usually used for outdoor applications. Xylitol, which was readily soluble in glycerol, was chosen to branch the polyisocyanate structure. By using glycerin as a solvent, another solvent, such as acetone, MEK or DMSO, could be eliminated. Due to the high viscosity of urethane acrylate, these solvents would be challenging to vaporize. In this study, glycerin was attached to IPDI to produce polyisocyanate. Xylitol, which is a readily available ingredient from renewable sources, was also selected as the polyalcohol. Polyethylene glycol with $M_w = 300$ g/mol ensures adequate flexibility of the PIC. Polysiloxane KF-6000 was also incorporated into the PIC structure to make the coating more flexible and additionally to make the coating hydrophobic. The used polysiloxane had the ends of the chain hydroxyl groups linked to silicon through an ethyleneoxypropylene moiety. These groups are more reactive than the silanol groups present in classic polysiloxanes. The composition of the prepared urethane acrylates in this study is shown in Table 1. The table shows the optimized composition of the urethane acrylate compositions. The molar ratio of glycerin:xylitol was optimized experimentally. The amount of xylitol used was limited by its limited solubility in glycerol and the viscosity of the reaction mixture. The amount of these components had a significant effect on increasing the crosslinking density of the coatings, but the use of more xylitol caused problems with its miscibility with other components of the reaction mixture and deterioration of the mechanical properties of the coatings. In this manuscript, the largest possible amount of xylitol was used, with which the mechanical properties of the coatings are the best.

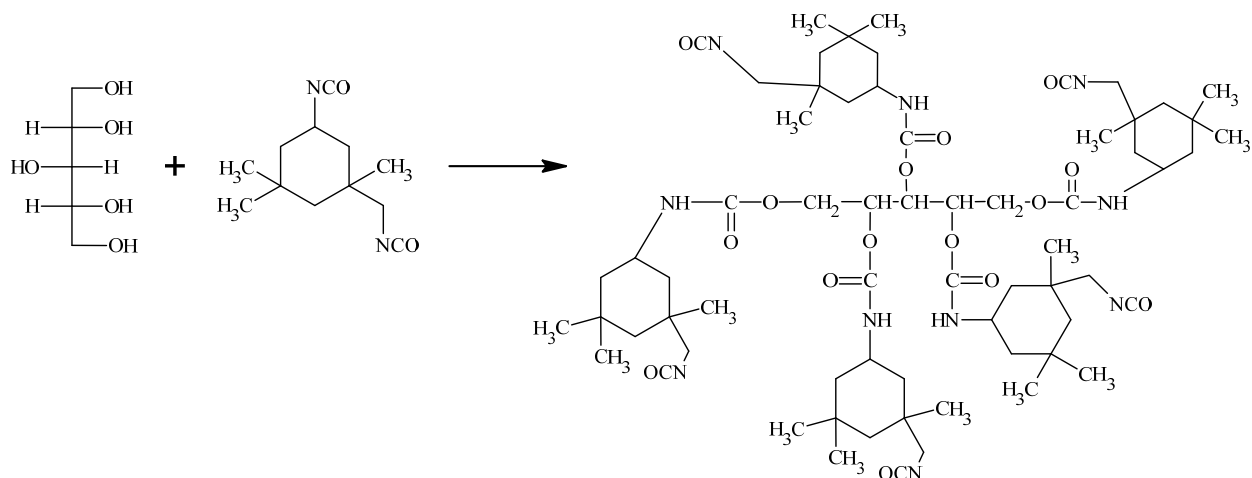
Table 1. Qualitative/quantitative composition of the urethane acrylates.

Name of PIC	IPDI	Glycerin	KF6000	Propylene Glycol 300	Xylitol	HEMA	HEA	Name of Coating
	(mol)	(mol)	(mol)	(mol)	(mol)	(mol)	(mol)	
IGGX/HEMA	0.23	0.058		0.01	0.0057	0.25		L-IGGX/HEMA
IGKFX/HEMA	0.23	0.058	0.005		0.0057	0.29		L-IGKFX/HEMA
IG2KFX/HEMA	0.23	0.062	0.01		0.0057	0.26		L-IG2KFX/HEMA
IGGX/HEA	0.23	0.058		0.01	0.0057		0.27	L-IGGX/HEA
IGKFX/HEA	0.23	0.058	0.005		0.0057		0.26	L-IGKFX/HEA
IG2KFX/HEA	0.23	0.062	0.01		0.0057		0.28	L-IG2KFX/HEA

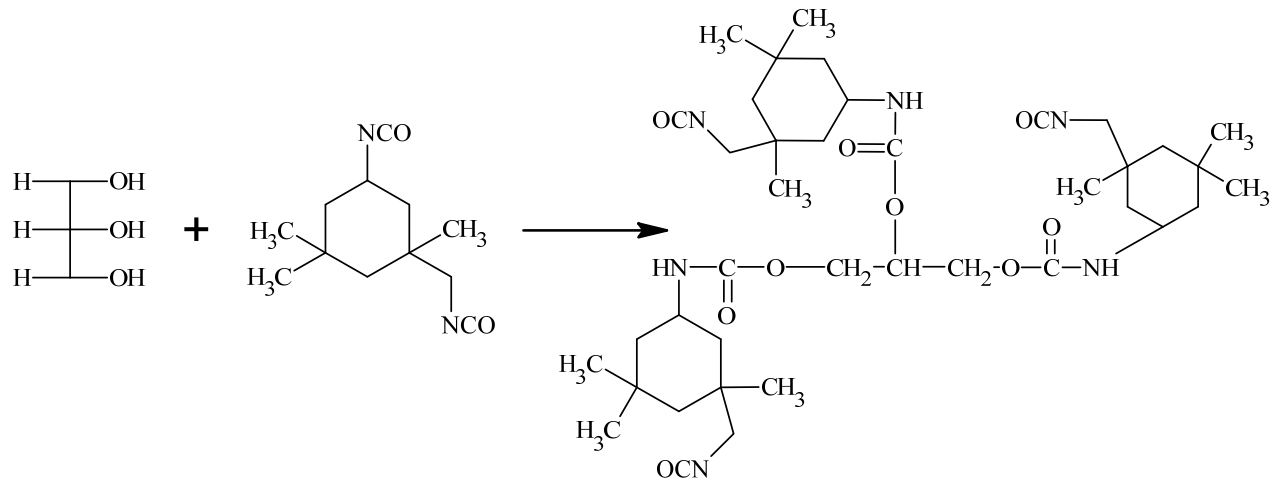
The synthesis of urethane acrylates included two steps (Figure 1). In the first step, a double excess of -NCO groups derived from IPDI over -OH groups derived from a mixture of glycerin, xylitol, propylene glycol or polysiloxane was used. The use of DBTL catalyst enabled the hydroxyl groups to attach to the secondary cycloaliphatic -NCO groups. Literature data show that the secondary cycloaliphatic isocyanate groups have a higher reactivity when DBTL catalyst is used. The primary isocyanatomethyl group, due to its neighborhood with a methyl group, the cyclohexane ring and β -substituted methyl substituent is effectively covered [30–37]. As the synthesis continued, the viscosity of the mixture increased, which was related to the reaction of the -NCO groups with the -OH groups. The progress of the reaction during the synthesis was examined by the determination of isocyanate groups using the acidimetric method according to PN-EN 1242:2013-06 at 20 min intervals. The first step of the reaction was performed until half of the isocyanate groups (19–20%) had reacted. In this step, a branched PIC with higher functionality was synthesized. In the second step, a compound containing unsaturated bonds was attached to the obtained PIC. 2-hydroxyethyl acrylate or 2-hydroxyethyl methacrylate were chosen as compounds containing the -OH group. The hydroxyl groups, derived from acrylate and methacrylate, can easily react with the -NCO groups and form a stable urethane bond at room temperature. Acrylation and methacrylation reactions are often used in UV-curable systems [6,30]. The amount of 2-hydroxyethyl acrylate or 2-hydroxyethyl methacrylate for the following reaction was computed in relation to the percentage content of -NCO groups. The molar ratio of hydroxyl to isocyanate groups was 1:1. In this step, it was essential to decrease and control the temperature to avoid premature polymerization of unsaturated bonds. The obtained urethane acrylates were transparent, solid and they could be easily powdered, which made it possible to use them as curing agents in UV-curable powder clear coatings.

Stage 1: The Synthesis of Polyisocyanate

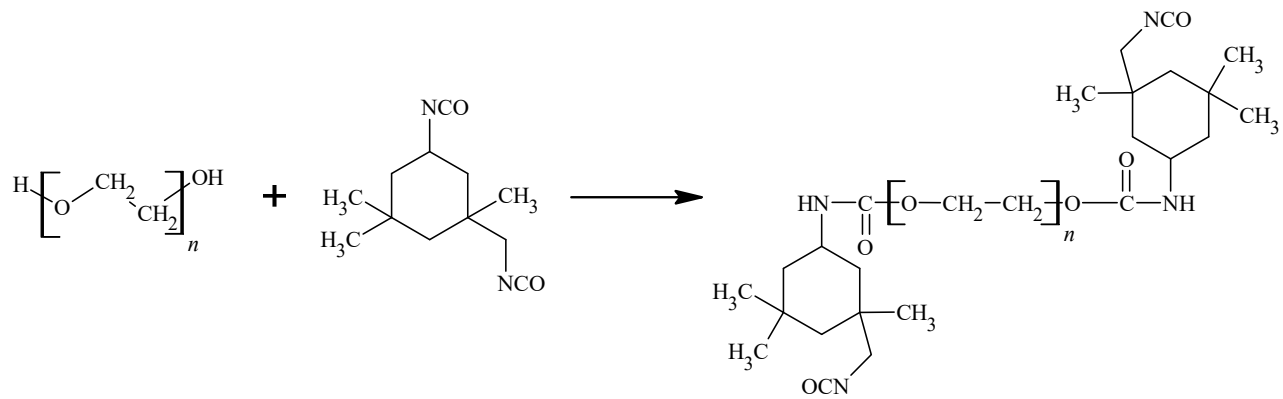
a. Reaction of IPDI with xylitol



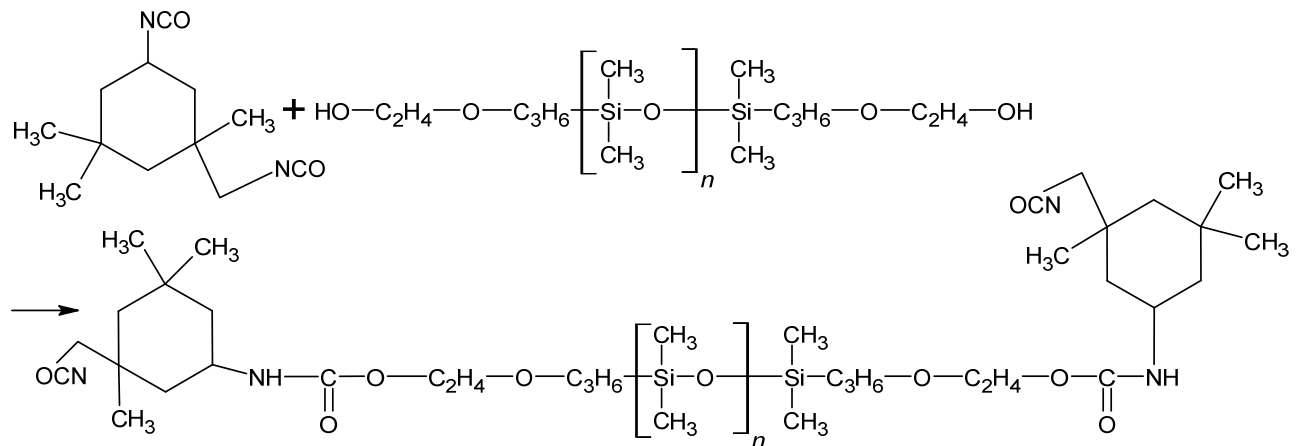
b. Reaction of IPDI with glycerin



c. Reaction of IPDI with polyethylene glycol



d. Reaction of IPDI with polysiloxane KF 6000



Stage 2: The reaction of PIC with 2-hydroxyethyl acrylate

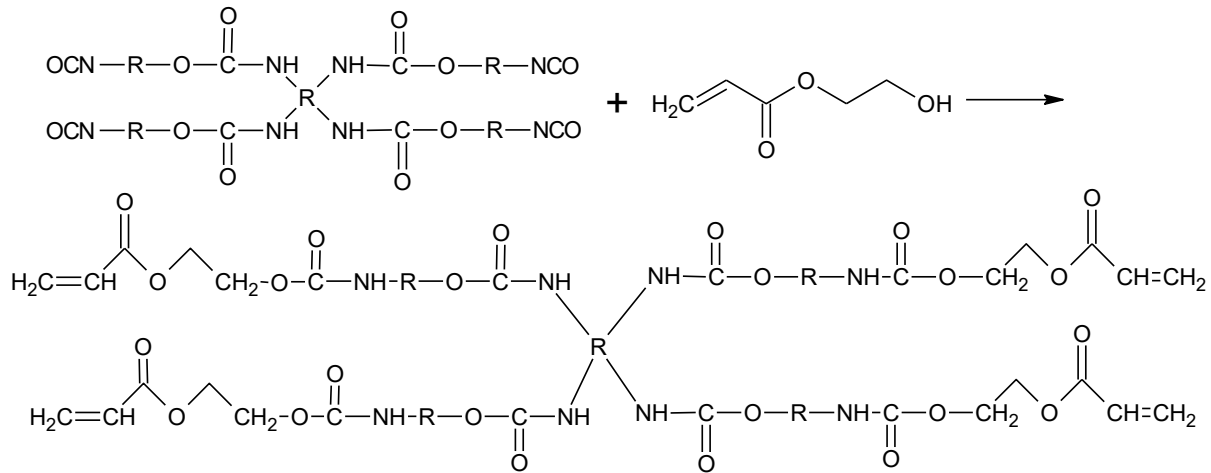


Figure 1. The reaction scheme of the synthesis of urethane acrylates, where -R is mixture of polyisocyanate (a–d) obtained in the first step of this synthesis.

To prepare UV-curable powder clear coatings, an unsaturated polyester resin was used in combination with synthesized urethane acrylates as crosslinking agents and a photoinitiator. Subsequently, to obtain clear coatings with good properties, additives specific to powder clear coatings were applied, including Resiflow PV 88 to improve flowability and benzoin to eliminate gas bubbles. In this study, seven powder coating samples were made. The reference sample contained 100% unsaturated polyester resin and additives. Subsequent samples contained crosslinking agents and unsaturated polyester resin in a mass ratio of 15:85 and additives. During the extrusion process, all coating components were homogenized. The homogenization process was carried out at lower than standard temperatures to avoid premature polymerization of unsaturated bonds at higher temperatures. The new crosslinking agents do not exhibit any detrimental effect on the extrusion and curing processes but due to low T_g of the powder clear coating compositions, the blend should be stored at a temperature below 20 °C. The glass transition temperature of the powder compositions determined by the DMA method were in the range of 75–80 °C, which indicates that under the proposed storage conditions, their particles should not be agglomerated. After obtaining the powder mixture, the next step was curing under UV radiation. A schematic line for this process is shown in Figure 2.



Figure 2. Diagram of technological line for UV-curable powder coatings.

The curing process of the coating occurs through photopolymerization (Figure 3). As a result of a chain reaction initiated by reactive species of photoinitiator generated under UV irradiation, conversion of the multifunctional crosslinking agent into a crosslinked

polymer occurs. The use of photoinitiators in this process is essential because most monomers are unable to effectively form reactive molecules under UV radiation [31,32].

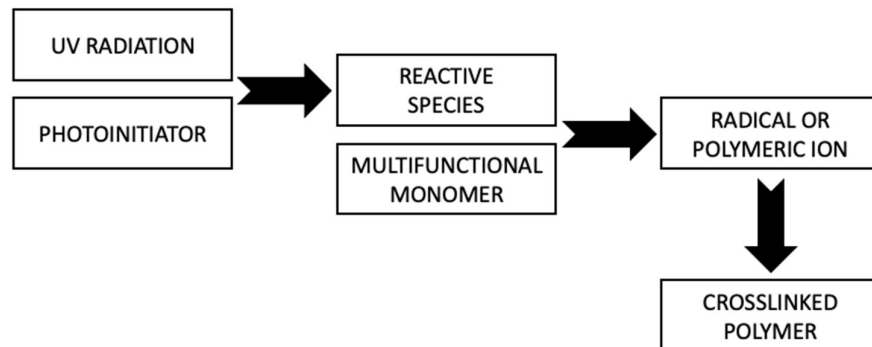


Figure 3. General scheme of photocuring process.

In our study, the use of unsaturated polyester resin and the obtained unsaturated urethane acrylate as a crosslinking agent combined with Irgacure 651 as a photoinitiator enables the free radical photopolymerization to occur. During the free radical polymerization, the photoinitiator under UV radiation creates free radicals through the homolytic breakdown of the C–C bond, resulting in two different radicals that are able to initiate the polymerization process (type I photoinitiators). The radical breakdown reaction of Irgacure 651 is shown on Figure 4.

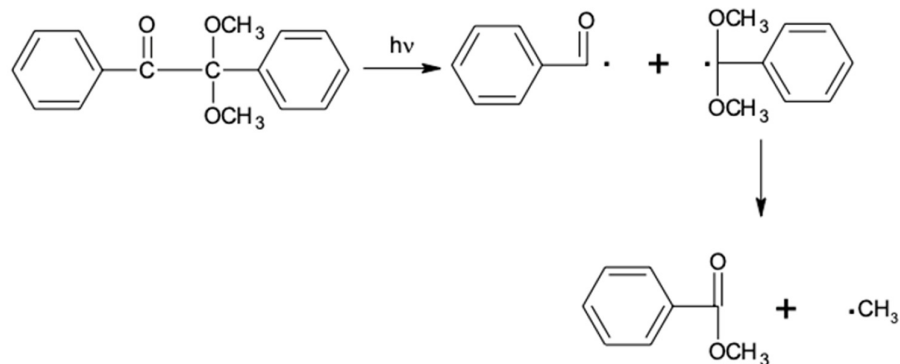


Figure 4. Irgacure 651 radical breakdown reaction.

In the first curing step, the coated steel plates were placed in an oven at 110 °C for 5 min to melt the powder composition components. After that, the plates were placed on a UV line to start the photopolymerization process. A standard mercury lamp with wavelengths <300 and 365 nm was used for the process. To completely cure the powder clear coating, five cycles were performed under a UV lamp. One exposure cycle under the UV lamp lasted 7 s. Temperature-sensitive substrates such as MDF and wood were also used as coating substrates in the study. These substrates were sanded with sandpaper for better adhesion of the coating to their surface. Wood and MDF are also low-conductivity materials that require pretreatment to ensure a conductive surface for electrostatic powder application. Surface activation may be required to improve adhesion. In the case of using wood substrates, it is required to reach a substrate moisture content of 4–8% by infrared preheating to achieve a conductivity that allows the powder to adhere to the substrate during spraying. IR allows for rapid heating of the surface, protecting the core of the board from overheating and preventing cracking of the material. After IR irradiation, the

moisture content was measured using a moisture meter. The moisture content for MDF was 6.8% and for wood it was 7.2%. In the next step, the steel, MDF and woodplates were coated using an electrostatic method, and the powder was melted and cured under UV light (Figure 5). The cured coatings were transparent with a uniform surface.



Figure 5. MDF (a) and woodplates (b) coated using L-IGKFX/HEA.

The chemical structure of the obtained urethane acrylates was confirmed by FT-IR. The interpretation of the spectra is shown in Table 2. The selected spectra are shown in Figure 6. The FT-IR spectra of all obtained products showed no absorption in the range of 2250–2270 cm^{-1} , from C-N asymmetric stretching vibration in the -NCO group of diisocyanate. All spectra are essentially identical and show absorption at 3330 cm^{-1} from urethane -NH stretching and at 1521 cm^{-1} from urethane -NH bending vibration as well as stretching vibrations at 1720 cm^{-1} from C=O carbonyl groups. At 1020 cm^{-1} and at 1100 cm^{-1} the Si-O-Si formation of polysiloxane is absorbed, while the polysiloxane Si-CH₃ vibrations are visible at 1220 cm^{-1} and at 800 cm^{-1} . The signal at 810 cm^{-1} is characteristic of unsaturated -C=C-bonds. This signal confirms the incorporation of 2-hydroxyethyl acrylate or 2-hydroxyethyl methacrylate into the PIC structure.

Table 2. Interpretation of FT-IR spectra.

Type of Functional Group	Wave Number [cm^{-1}]
-NCO	2250–2270
-NH stretching	3330
-NH bending	1521
-C=O	1720
=CH ₂	810
Si-O-Si	1020 and 1100
Si-CH ₃	1220 and 800

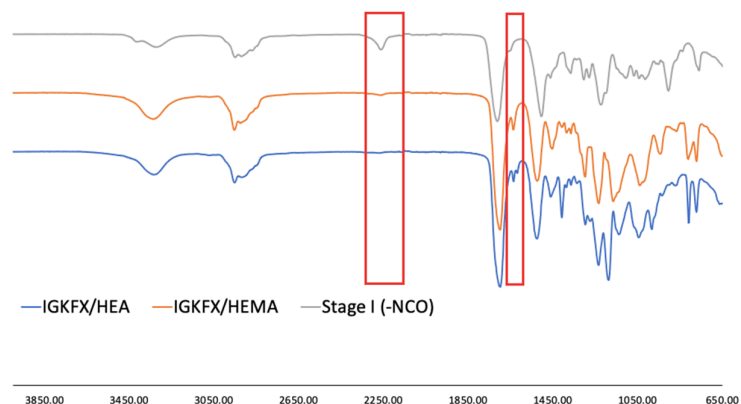


Figure 6. The IR spectra of urethane acrylates IGKFX/HEA and IGKFX/HEMA as well as PIC obtained after stage I of the synthesis.

Dynamic mechanical analysis (DMA) was carried out to investigate the curing process of the obtained powder clear coatings. Information about the crosslink density of the cured powder clear coating is derived from the storage modulus E' in the rubbery plateau. The crosslinking density was calculated using Equation (1):

$$v = \frac{E'_r}{3RT_r} \quad (1)$$

where:

v —concentration of elastically effective chains (mol/m^3),

E'_r —storage modulus at the rubbery plateau (MPa),

R —gas constant (8.314 J/mol K),

T_r —temperature at which E'_r was measured.

The DMA curves of powder clear coatings are presented in Figures 7 and 8. Using Equation (1), the crosslink density was calculated and is listed in Table 3.

Table 3. The crosslinking density of prepared coatings.

Name of Coating	E'_r (MPa)	T_r (K)	v (mol/m^3)
Reference	4.06	380.25	428.08
L-IGGX/HEMA	5.56	390.4	570.90
L-IGKFX/HEMA	3.98	417.00	382.66
L-IG2KFX/HEMA	3.96	413.40	384.05
L-IGGX/HEA	6.04	423.80	571.40
L-IGKFX/HEA	4.40	413.55	426.57
L-IG2KFX/HEA	5.06	423.00	479.59

Powder coatings containing HEA have a higher crosslinking density than HEMA-containing coatings. The HEA samples are also characterized with a higher crosslink density compared to the reference sample. From the results, it can be concluded that a denser polymer network was formed when the crosslink density values are higher. The highest crosslink density values were obtained for samples IGGX/HEMA and IGGX/HEA. This is due to the use of 300 g/mol polyethylene glycol in these samples compared to other samples which contain polysiloxane KF-6000 with a molar mass of 1000 g/mol. The longer chains of the polysiloxane made the polymer network less dense. This was also noticeable in the stiffness and brittleness of the coating. The coatings containing polyethylene glycol showed high stiffness and brittleness compared to the coatings containing polysiloxane. The addition of polysiloxane increased the flexibility of the coatings.

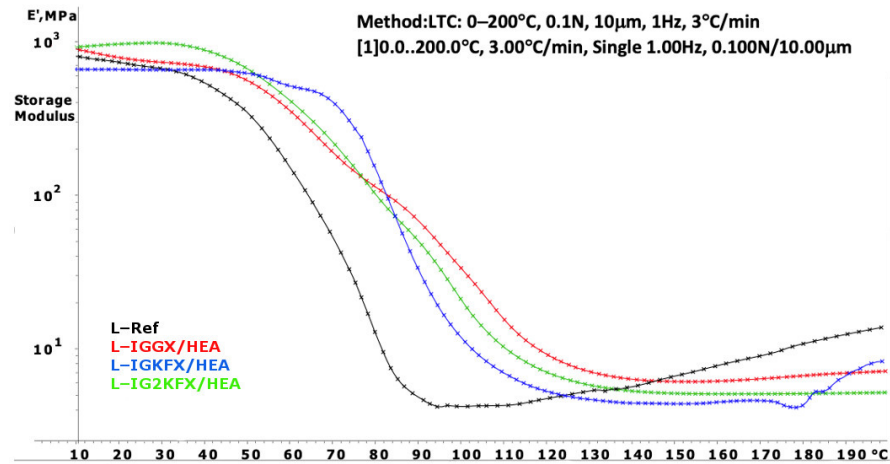


Figure 7. DMA curves of powder clear coatings containing 2-hydroxyethyl acrylate.

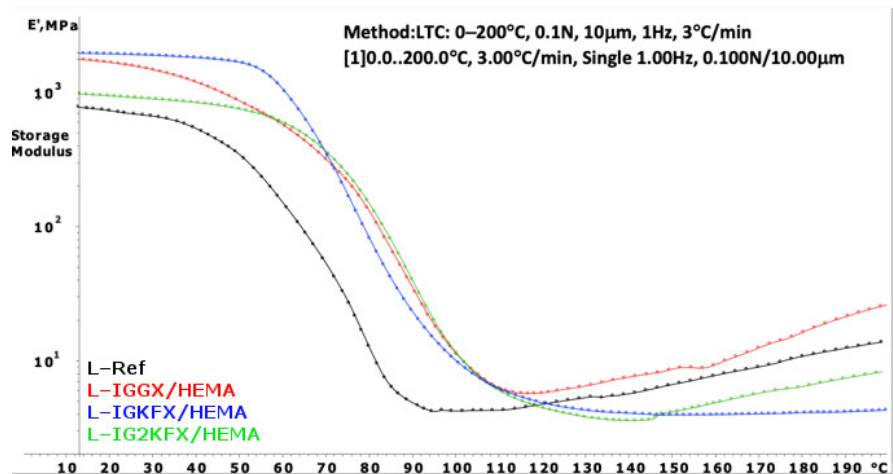


Figure 8. DMA curves of powder clear coatings containing 2-hydroxyethyl methacrylate.

The chemical composition of the coating surface was investigated using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Chemical composition is another important factor that influences the hydrophobicity of the coating. The study confirmed the presence of atoms originating from the polyurethane structure (N, O, C) as well as silicon atoms derived from KF-6000 polysiloxane on the coating surface. The test was conducted on the surface of the coating at a depth of 30 nm. The silicon content of the L-IGKFX/HEA coating in accordance with stoichiometric computations is 0.22% and for L-IG2KFX/HEA it is 0.44%. This is due to the use of double the amount of polysiloxane in the crosslinking agent IG2KFX/HEA compared to IGKFX/HEA. After XPS analysis, the percentage of Si content for the L-IGKFX/HEA coating was 16% (Figure 9). For the L-IG2KFX/HEA sample, the silicon percentage at a 30 nm distance is 25% and increases with decreasing distance from the coating surface, and at the coating surface it is 28% (Figure 9). This finding suggests the migration of the polysiloxane chain segments in the direction of the surface. These findings completely confirmed our previous results on polyurethane powder coatings modified with polysiloxane KF 6000 [33] and polysiloxane-containing silanol groups [34]. The cause of this migration is the higher hydrophobicity of the CH₃ groups that are present in the polysiloxane, which results in thermodynamic incompatibility with the polyurethane segments and an increase in interfacial energy. The reduction in interfacial

energy occurs due to the migration of polysiloxane segments toward the surface. The coating shows more silicone-like characteristics if the concentration of polysiloxane on the surface is higher. However, the inhibition of this migration is due to the presence of covalent urethane bonds at the ends of the polysiloxane chains.

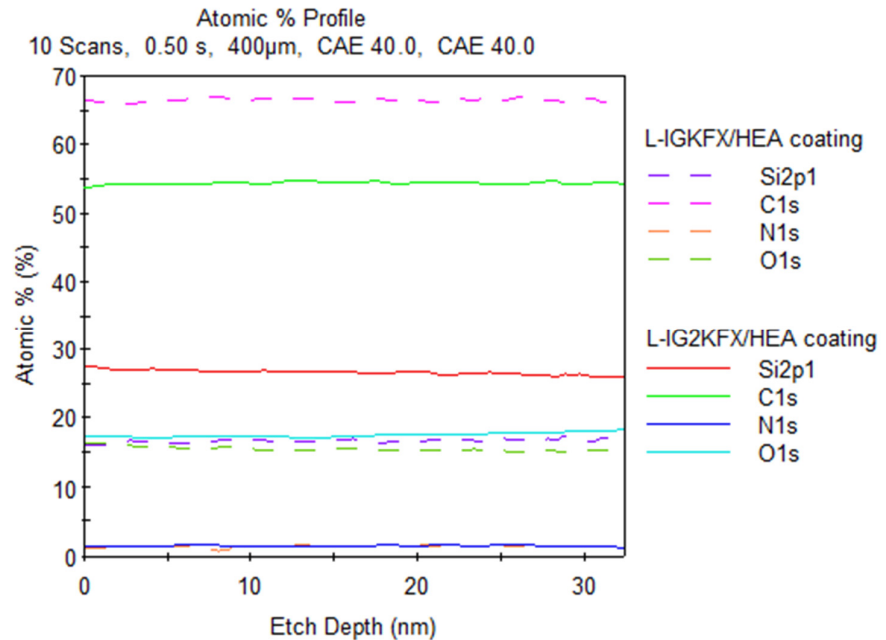


Figure 9. Relationship between the depth of the analysis and the concentration of specific atoms for L-IGKFX/HEA coating and L-IG2KFX/HEA coating.

After UV curing of the powder coatings, the properties of the coatings on steel panels were tested. The measured property parameters are included in Table 4. Transparent coatings without defects, such as orange peel, cratering or pinholes, were obtained. The highest gloss values were shown by coatings containing HEMA which also resulted in low roughness values. Coatings containing HEA and the reference coating have a visible roughness which results in lower gloss values. It is important to protect the substrate well from the outside environment and provide good decorative properties, and for this it is important to ensure that the coating adheres to the substrate. On a scale of 0–5 (best to worst), the tested coatings showed an adhesion level in the range of 0 to 1. Only coatings containing polysiloxane had the highest parameter on the adhesion scale. The lower adhesion to the substrate of the reference sample and samples containing polyethylene glycol is a result of their high stiffness and brittleness. The relative hardness of the investigated coatings was very good. The addition of a crosslinking agent to the resin increased the hardness of the coating. The reference coating containing only unsaturated polyester resin had the lowest value of hardness. All coatings exhibited good scratch resistance, but coatings containing urethane acrylate modified with KF-6000 showed higher scratch resistance than polyethylene glycol-based urethane acrylate crosslinked coatings. The value of Si-O bond energy (452 kJ/mol) in the polysiloxane structure is higher than polyethylene glycol molecule bond energy (C-O bond energy: 358 kJ/mol, C-C: 347 kJ/mol) [35]. The higher bond energies increase the resistance to breakage of these bonds, which enhances scratch resistance in formulations that include a polysiloxane. Additionally, coatings containing HEA, which have a higher crosslinking density, have higher scratch resistance than those containing HEMA. In addition, the usage of KF 6000 polysiloxane for the synthesis of crosslinking agents increased the water contact angle of the powder coatings. This is because of the presence of hydrophobic segments of the

polysiloxane chain on the surface of the coating, as confirmed by XPS analysis. The increment in the contact angle for water shows an improvement in the water resistance of the coating. Hydrophobic coatings provide better protection of the substrate from moisture and easier removal of contaminants from the surface of the coating, which helps to prolong the lifetime of the object that is being protected.

Table 4. Specifications of coatings properties.

Name of Coating	REF.	L-IGGX/HE MA	L-IGKFX/HEM A	L-IG2KFX/HEM A	L-IGGX/HEA	L-IGKFX/HEA	L-IG2KFX/HEA
Roughness	Ra	1.91	1.31	1.72	0.78	2.75	2.20
PN-EN ISO 12085	Rz	7.75	5.98	8.87	3.89	16.17	11.60
Gloss at an angle of 60°	GU	41.40	57.77	69.53	76.52	34.40	45.20
PN-EN ISO 2813							
Adhesion to the steel surface	0—best 5—worst	1	1	0	0	1	0
PN-EN ISO 2409							
Hardness	-	0.56	0.79	0.75	0.73	0.80	0.77
PN-EN ISO 1522							
Scratch resistance	g	400	500	500	550	500	850
PN-EN ISO 1518							
Water contact angle	deg	87.50	89.53	92.19	95.56	88.50	99.10
EN 828							

5. Conclusions

This work presents a method for the preparation of urethane acrylates as crosslinking agents for UV-curable hydrophobic powder coatings. By using raw materials of renewable origin such as glycerol and xylitol for this synthesis, a product with adequate branching was obtained which also ensures that coatings with good properties were obtained. This offers the possibility of replacing petroleum-based raw materials. Using the DMA method, the crosslinking density was determined with the obtained crosslinking agents and the effect of acrylate and methacrylate reactivity on this crosslinking was shown. As expected, samples crosslinked with HEA were characterized by higher crosslinking density. XPS analysis confirmed the presence of Si atoms in the coating that migrate closer to the surface and thus provide a hydrophobic character. Transparent coatings with uniform layers were successfully achieved. Furthermore, the obtained coatings were characterized by good properties: high hydrophobicity and scratch resistance. These properties are highly essential in the protection of the material surface from environmental factors such as moisture and mechanical damage. The obtained UV-curable powder coatings can be used to coat temperature-sensitive substrates such as MDF and wood, because the heating is only on their surface and does not damage their internal structure. The development of these powder coatings may also help to extend their use to other types of materials with low thermal resistance, such as plastics and composites. This also does not eliminate the possibility of using them to protect metals, such as steel or aluminum, where so-called high-temperature systems have been used. This will provide economic benefits in the form of lower energy consumption.

Author Contributions: Conceptualization, D.C.-J. and B.P.-P.; methodology, D.C.-J. and B.P.-P.; writing—original draft preparation, D.C.-J.; writing—review and editing, D.C.-J. and B.P.-P.; supervision, B.P.-P.; XPS, J.G.; DMA, M.K. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was supported by the Podkarpackie Centre for Innovation (PCI) under grant no. N2-086, contract no. 07/PRZ/1/DG/PCI/2020 (from Rzeszów).

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data is contained within the article.

Acknowledgments: The creators thank Worlèe Chemie G.m.b.H, Shin-Etsu Silicones Co. Ltd. and Ciech S.A. for free samples of raw materials.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Loutz, M.; Demartean, W.; Vandervorst, D. Comparison concerning VOC emissions between different powder systems during the curing. *Stud. Environ. Sci.* **1994**, *61*, 205–228, doi:10.1016/S0166-1116(08)72056-9.
2. Dinh, T.-V.; Choi, I.-Y.; Son, Y.-S.; Song, K.-Y.; Sunwoo, Y.; Kim, J.-C. Volatile organic compounds (VOCs) in surface coating materials: Their compositions and potential as an alternative fuel. *J. Environ. Manag.* **2016**, *168*, 157–164, doi:10.1016/j.jenvman.2015.11.059.
3. Stockwell, C.E.; Coggon, M.M.; Gkatzelis, G.I.; Ortega, J.; McDonald, B.C.; Peischl, J.; Aikin, K.; Gilman, J.B.; Trainer, M.; Warneke, C. Volatile organic compound emissions from solvent- and water-borne coatings: Compositional differences and tracer compound identifications. *Atmos. Chem. Phys.* **2021**, *21*, 6005–6022, doi:10.5194/acp-21-6005-2021.
4. Johansson, M.; Malmstom, E.; Jansson, A.; Hult, A. Novel Concept for Low Temperature Curing Powder Coatings Based on Hyperbranched Polyesters. *J. Coat. Technol.* **2000**, *72*, 49–54, doi:10.1007/BF02698470.
5. Löwenhielm, P.; Nyström, D.; Johansson, M.; Hult, A. Aliphatic Polycarbonate Resins for Radiation Curable Powder Coatings. *Prog. Org. Coat.* **2005**, *54*, 269–275, doi:10.1016/j.porgcoat.2005.06.005.
6. Johansson, M.; Falken, H.; Irestedt, A.; Hult, A. On the Synthesis and Characterization of New Low Temperature Curing Powder Coatings Cured with Radiation. *J. Coat. Technol.* **1998**, *70*, 57–62, doi:10.1007/BF02697841.
7. Rawat, R.S.; Chouhan, N.; Talwar, M.; Diwan, R.K.; Tyagi, A.K. UV Coatings for Wooden Surfaces. *Prog. Org. Coat.* **2019**, *135*, 490–495, doi:10.1016/j.porgcoat.2019.06.051.
8. Javadi, A.; Mehr, H.S.; Sobani, M.; Soucek, M.D. Cure-on-Command Technology: A Review of the Current State of the Art. *Prog. Org. Coat.* **2016**, *100*, 2–31, doi:10.1016/j.porgcoat.2016.02.014.
9. Wang, X.; Feng, Y.; Zhang, L.; Protsak, I.; Jamali, R.; Shu, Y.; Pal, P.; Wang, Z.; Yang, J.; Zhang, D. Fast-Cured UV-LED Polymer Materials Filled with High Mineral Contents as Wear-Resistant, Antibacterial Coatings. *Chem. Eng. J.* **2020**, *382*, 122927, doi:10.1016/j.cej.2019.122927.
10. Noè, C.; Malburet, S.; Bouvet-Marchand, A.; Graillot, A.; Loubat, C.; Sangermano, M. Cationic Photopolymerization of Bio-Renewable Epoxidized Monomers. *Prog. Org. Coat.* **2019**, *133*, 131–138, doi:10.1016/j.porgcoat.2019.03.054.
11. McGinniss, V. D. Ultraviolet Curable Epoxy-Polyester Powder Paints. U.S. Patent No. 4,129,488, 12 December 1978.
12. Biller, K.M.; MacFadden, B.A. Radiation Curing of Powder Coatings on Heat Sensitive Substrates: Chemical Compositions and Processes for Obtaining Coated Workpieces. U.S. Patent No. 5,935,661, 10 August 1999.
13. Maurin, V.; Croutxe-Barghorn, C.; Allonas, X. Photopolymerization Process of UV Powders. Characterization of Coating Properties. *Prog. Org. Coat.* **2012**, *73*, 250–256, doi:10.1016/j.porgcoat.2011.11.010.
14. Maurin, V.; Bessieres, J.; Croutxe-Barghorn, C.; Allonas, X.; Merlin, A.; Masson, E. Wood Coating by UV Powders. *Prog. Org. Coat.* **2012**, *46*, 471–476.
15. Alcón, N.; Tolosa, A.; Rodríguez, M.T.; Moreno, C. Development of Photoluminescent Powder Coatings by UV Curing Process. *Prog. Org. Coat.* **2010**, *67*, 92–94, doi:10.1016/j.porgcoat.2009.10.013.
16. Ratliff, K.M.; Faecke, T. Urethane Acrylates for UV Powder Coatings. U.S. Patent No. 12/082,524, 16 October 2008.
17. UV Radiation Curing Powder Coating and Preparation Method and Construction Process Thereof, CN 108659684A, 2018.
18. Biller, K.M.; MacFadden, B.A. Radiation Curing of Powder Coatings on Heat Sensitive Substrates: Chemical Compositions and Processes for Obtaining Coated Workpieces. U.S. Patent No. 5,789,039, 4 August 1998.
19. Biller, K.M.; MacFadden, B.A. Radiation Curable Powder Coatings for Heat Sensitive Substrates. U.S. Patent No. 5,877,231, 2 March 1999.
20. Mintsá, M.N.; Lecamp, L.; Bunel, C. A New UV-Curable Powder Coating Based on a α,ω -Unsaturated Copolyamide 6/11/12. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 2043–2052, doi:10.1016/j.eurpolymj.2009.03.023.
21. Rejaibi, M.; Bigot, S.; Kébir, N.; Desilles, N.; Burel, F.; Barrère, C.; Hubert-Roux, M.; Loutelier-Bourhis, C.; Lecamp, L. Synthesis and Physicochemical Properties of New Fatty (Co)Polyamides as Potential UV Powder Coating. *Prog. Org. Coat.* **2015**, *87*, 171–178, doi:10.1016/j.porgcoat.2015.05.026.
22. Claesson, H.; Malmström, E.; Johansson, M.; Hult, A.; Doyle, M.; Månson, J.-A.E. Rheological Behaviour during UV-Curing of a Star-Branched Polyester. *Prog. Org. Coat.* **2002**, *44*, 63–67, doi:10.1016/S0300-9440(01)00242-9.
23. Cheng, X.; Huang, Z.; Liu, J.; Shi, W. Synthesis and Properties of Semi-Crystalline Hyperbranched Poly (Ester-Amide) Grafted with Long Alkyl Chains Used for UV-Curable Powder Coatings. *Prog. Org. Coat.* **2007**, *59*, 284–290, doi:10.1016/j.porgcoat.2007.04.003.
24. Pirozhnikov, P.B.; Korolev, I.V.; Mashlyakovskii, L.N.; Kuzina, N.G. 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.* **2013**, *86*, 234–241, doi:10.1134/S1070427213020171.
25. Wenning, A. Tailor-made UV-curable Powder Clear Coatings for Metal Applications. *Macromol. Symp.* **2002**, 507–603.
26. Wenning, A.; Giselher, F.; Spyrou, E. Radiation Curable Powder Coating Composition and Their Use. U.S. Patent No. 10/321,384, 10 July 2003.

27. Maurin, V.; Croutxé-Barghorn, C.; Allonas, X.; Brendlé, J.; Bessières, J.; Merlin, A.; Masson, E. UV Powder Coatings Containing Synthetic Ag-Beidellite for Antibacterial Properties. *Appl. Clay Sci.* **2014**, *96*, 73–80, doi:10.1016/j.clay.2014.03.013.
28. Li, C.; Johansson, M.; Buijssen, P.; Dijkstra, G.; Sablong, R.J.; Koning, C.E. Limonene-Derived Polycarbonates as Biobased UV-Curable (Powder) Coating Resins. *Prog. Org. Coat.* **2021**, *151*, 106073, doi:10.1016/j.porgcoat.2020.106073.
29. *Specifications for a Quality Label for Liquid and Powder Organic Coatings on Aluminium for Architectural Applications*, 16th ed.; QUALICOAT: Zurich, Switzerland, 2019.
30. Czachor-Jadacka, D.; Pilch-Pitera, B. Progress in Development of UV Curable Powder Coatings. *Prog. Org. Coat.* **2021**, *158*, 106355, doi:10.1016/j.porgcoat.2021.106355.
31. Spyrou, E. *Powder Coatings Chemistry and Technology*; Vincentz Network GmbH.: Hannover, Germany, 2012.
32. Schwalm, R. *UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Applications*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands; London, UK, 2007; ISBN 978-0-08-046689-7.
33. Czachor-Jadacka, D.; Pilch-Pitera, B.; Byczyński, Ł.; Kisiel, M.; Ziolo, A. Hydrophobic Polyurethane Powder Clear Coatings with Lower Curing Temperature: Study on the Synthesis of New Blocked Polyisocyanates. *Prog. Org. Coat.* **2021**, *159*, 106402, doi:10.1016/j.porgcoat.2021.106402.
34. Pilch-Pitera, B. Polyurethane Powder Coatings Containing Polysiloxane. *Prog. Org. Coat.* **2014**, *77*, 1653–1662, doi:10.1016/j.porgcoat.2014.05.021.
35. Mark, J.E. Some Interesting Things about Polysiloxanes. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 946–953, doi:10.1021/ar030279z.
36. Prabhakar, A.; Chattopadhyay, D.K.; Jagadeesh, B.; Raju, K.V.S.N. Structural investigations of polypropylene glycol (PPG) and isophorone diisocyanate (IPDI)-based polyurethane prepolymer by 1D and 2D NMR spectroscopy. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2005**, *43*, 1196–1209, <https://doi.org/10.1002/pola.20583>.
37. Carbas, R.J.C.; Marques, E.A.S.; da Silva, L.F.M.; Lopes, A.M. Effect of Cure Temperature on the Glass Transition Temperature and Mechanical Properties of Epoxy Adhesives. *J. Adhes.* **2014**, *90*, 104–119.

Journal of Coatings Technology and Research

Recent development advances in bio-based powder coatings,: a review

--Manuscript Draft--

Manuscript Number:	JCTR-D-23-00176
Full Title:	Recent development advances in bio-based powder coatings,: a review
Article Type:	Review Article
Keywords:	powder coatings; bio-based; renewable materials; sustainability; recycled PET
Corresponding Author:	Kevin Biller, BS ChemQuest Powder Coating Research Columbus, OH UNITED STATES
Corresponding Author Secondary Information:	
Corresponding Author's Institution:	ChemQuest Powder Coating Research
Corresponding Author's Secondary Institution:	
First Author:	Kevin Biller, BS
First Author Secondary Information:	
Order of Authors:	Kevin Biller, BS
	Dominika Czachor-Jadacka, MS
	Barbara Pilch-Pitera, DSc; PhD
Order of Authors Secondary Information:	
Funding Information:	

1
2 Recent development advances in bio-based powder coatings: a review
3

4 Dominika Czachor-Jadacka¹, Kevin Biller², Barbara Pilch-Pitera¹
5

6
7 ¹ Faculty of Chemistry, Department of Polymers and Biopolymers, Rzeszow University of
8 Technology, ul. Powstancow Warszawy 6, 35-959 Rzeszow, Poland
9

10
11 ² ChemQuest Powder Coating Research, 1823 O'Brien Rd, Columbus, OH 43228, USA
12

13
14 Abstract
15

16
17 Sustainability has increasingly become a cornerstone of the chemical industry.
18 Sustainability metrics include low volatile organic compound (VOC) content, high efficiency,
19 low toxicity, low energy requirements, minimal waste, recyclability, durability, and the use of
20 renewable feedstocks. Powder coatings are well-known for zero VOCs, efficient utilization,
21 low toxicity, and recyclability. Powder coating technologists have recently ventured into the
22 use of renewable feedstocks to synthesize binder systems. Bio-based compounds have been
23 successfully used to produce highly sustainable powder coatings. This review presents recent
24 research on new binder components designed for powder coatings, including: (poly(limonene
25 carbonate)s; polyester resins; polyamide resins; and crosslinking agents (urethane-acrylates,
26 blocked polyisocyanates). The applications of bio-based materials in powder coatings are also
27 highlighted in this review.
28
29
30
31
32
33

34
35 Keywords: powder coatings, bio-based, renewable materials, sustainability, recycled PET
36

37
38 1. Introduction
39

40
41 German physicist Erwin Gemmer first proposed the idea of powder coating in the 1950s
42 [1–3]. When pipeline manufacturers began using thermosetting epoxy powders to replace the
43 many layers of liquid technology it was followed by significant commercial acceptance in the
44 early 1960s [4]. Thick films of these new functional powders were applied to heavy-gauge steel
45 valves and pipes that carried oil and natural gas.
46
47
48

49
50 The commercial growth of the powder coating industry did not accelerate until the late
51 1970s [5]. The emerging powder coating market entered sectors requiring not only functional
52 performance but also aesthetics through the combination of new resin technology (mostly
53 polyester) and improvements in electrostatic application processes. Breakthrough innovations
54 captured a large part of the appliance (white goods) and structural metals markets. This growth
55 continued through the 1980s, when powder coatings replaced liquid finishing lines throughout
56 Western Europe and North America.
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1 Significant advancements in application and formulation technologies were made during
2 the 1990s that generated materials and methods able to meet strict automotive criteria. Powder
3 coating technology dominated the fabricated metal finishing market by the turn of the century.
4

5
6 In recent years, technologists have sought to bolster the well-known environmental
7 advantages of powder coatings with even more sustainability through the use of naturally
8 occurring (aka bio-based) material feedstocks in place of traditional materials obtained from
9 petroleum.
10

11
12
13 The development of sustainable polymers often involves a reduction in the consumption of
14 non-renewable resources [6,7]. Sustainability can be represented in a variety of ways. For
15 example, one method under the sustainability umbrella is low-temperature cure products that
16 use less energy and therefore create a smaller carbon footprint. Another option is to use natural
17 resources such as bio-based materials. The use of renewable resources for sustainable
18 technology is in the spotlight for consumers as well as industry (especially the chemical
19 industry) due to their availability, low cost, and reliability, in addition to environmental issues
20 such as lower ecotoxicity and CO₂ footprint. The EU defines bio-based products as products
21 that are “wholly or partly derived from materials of biological origin, excluding materials
22 embedded in geological formations and/or fossilized”. Because powder coatings do not use
23 solvents, they emit no volatile organic compounds (VOCs) into the atmosphere. In addition,
24 they are well-known for their high performance and durability. The U.S. Environmental
25 Protection Agency (EPA) therefore lists powder coatings as a sustainable coating option.
26
27
28
29
30
31
32
33
34

35 The sustainability of powder coatings can also be augmented by using resins based on
36 recycled polymers. The public’s rising awareness about environmental issues coupled with
37 governmental initiatives are resulting in increased plastics recycling. One of the most
38 reprocessed plastics is polyethylene terephthalate (PET), which can be recycled using various
39 chemical processes (i.e., hydrolysis, acidolysis, or glycolysis to obtain monomers or oligomers).
40 These compounds can be subsequently used to generate new materials (e.g., co(polyester)) from
41 PET oligomers [8].
42
43
44
45
46

47 The purpose of this review is to introduce the reader to the most recent advances in the field
48 of bio-based powder coatings, including chemistry and composition developments. The review
49 presents achievements in both academia and the chemical industry.
50
51
52

53 2. The powder coating manufacturing process

54
55
56 Through the years, the process of producing powder coatings has evolved and been
57 optimized. Nevertheless, certain steps in the preparation of the powder coatings remain
58 fundamental to the process [9,10]. Figure 1 shows a basic schematic of the powder coating
59
60
61
62
63
64
65

1 manufacturing process. The first step in generating a powder coating composition is to
2 formulate the basic components (i.e., resin and crosslinking agent) in the right ratio. Popular
3 thermoset powder coatings are based on epoxy, polyester, polyurethane, or acrylic resins. The
4 powder composition also consists of pigments, fillers and additives (e.g., a flow-enhancing
5 agent and a degassing agent), and other compounds to enhance film and application
6 performance.
7
8

9
10 The raw materials are then pre-mixed and subsequently extruded. During extrusion, the
11 resinous components are melted and combined with all other dry and inert components. The
12 extrudate is cooled and then pulverized. The finely ground powder is then classified through a
13 sieve with the proper mesh diameter to obtain a powder suitable for spray application. The most
14 common application method is the electrostatic corona technique, whereby the powder particles
15 are charged and deposited to an earthed conductive substrate. The final step is curing either
16 thermally with convection heat, infrared radiation, or a combination of the two. Some newer
17 powder coating technologies can be melted and then cured with ultraviolet radiation.
18
19
20
21
22
23
24
25

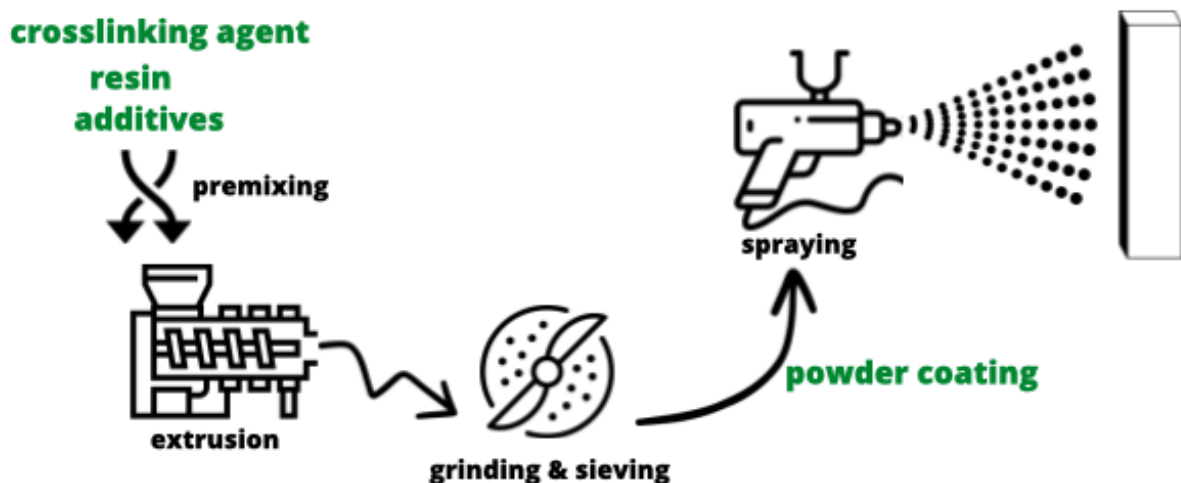


Figure 1. Basic scheme of powder coating process.

3. Bio-based powder coatings

47
48
49
50
51 The constituent parts of a thermosetting binder system frequently need to be redesigned to
52 enable the utilization of powder coating techniques that rely on sustainable resources.
53 Researchers undertake the separation of monomers from plant-derived materials utilize them to
54 develop new crosslinkers or resins for powder coating [11]. Plant-based sources of monomers
55 include soyabeans, evergreen conifers, maize, cellulose (found in materials like timber,
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

cannabis cultivars, and cotton), flax, palm trees, and sugar cane. Solid resins and crosslinkers with reactive groups (e.g. epoxide, carboxyl or hydroxyl) are synthesized from these plant-derived monomers. Typically two or more functional groups are generated to perform adequately in a thermoset binder system.

The following depicts several examples of bio-based monomers used to synthesize polymers and curing agents designed for powder coatings. (Figure 2):

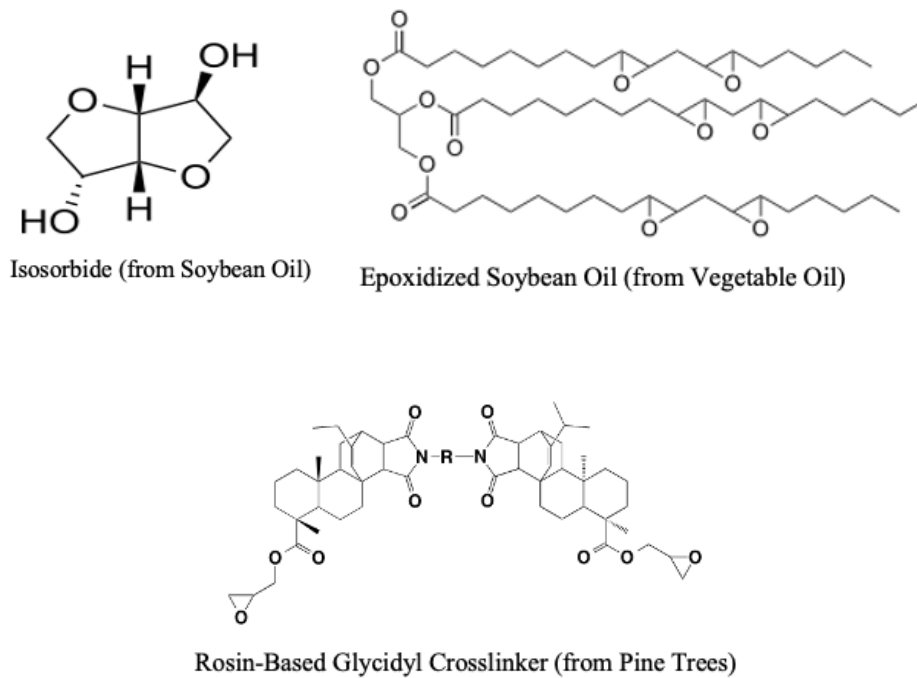


Figure 2. Examples of plant-derived monomers.

4. Recent developments in bio-based powder coating

Following is the latest scientific and industrial research on the use of naturally derived ingredients in powder coatings compositions. Table 1 summarizes the achievements reported in academia research.

4.1. Academia research

Li et al. describes poly(limonene carbonate)s (PLCs) as a binder for UV-curable powder coatings (Fig. 3) [12]. Limonene oxide is bio-based epoxide derived from limonene from orange

or turpentine oils. PCLs were developed by copolymerization of limonene dioxide with CO₂. The powder coating composition consists of PCL resins with different MWs, trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate) (TMPMP) as a curing agent, a photoinitiator (Irgacure 819), a flow agent (Resiflow PV5), and benzoin. The final powder was applied to aluminium plates, heated with IR for 2 min at 120°C and then UV cured at 130°C using an H-bulb lamp (UV dosing was 6000 mJ/cm²). The resultant thiol-ene cure chemistry produced poly(thioether-co-carbonate) networks (TENs). Powder coating films generated from PLC-based binders exhibited good solvent resistance (200 rubs acetone), excellent film clarity, very good scratch resistance (>2H pencil), and high hardness (174-199s Koenig). These properties show potential for using poly(limonene carbonate)s as a promising bio-based alternative to conventional powder coating resins.

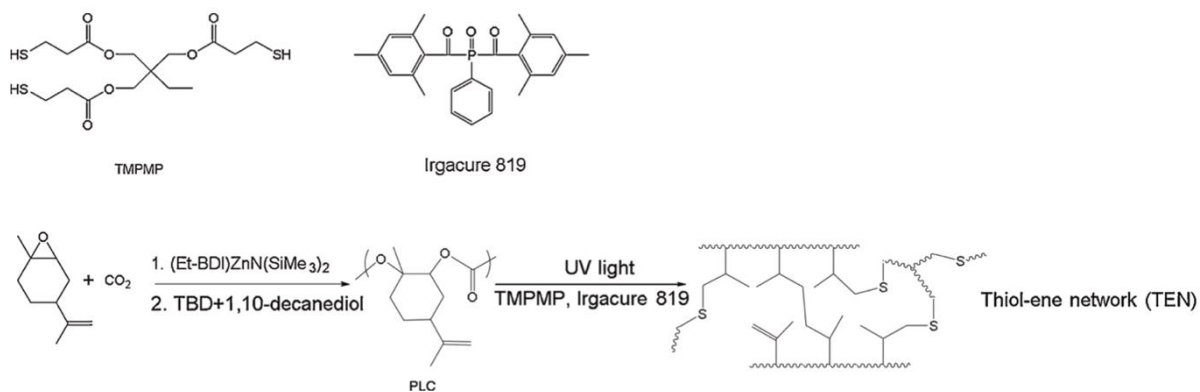


Figure 3. Structural formulas of PLC, crosslinker and initiator, and scheme for PLC synthesis and UV curing reactions.

Polyester polymer chemistry is commonly used to formulate powder coatings. Polyester resins are traditionally synthesized with a combination of terephthalic and isophthalic acids with aliphatic diols. These raw material feedstocks are derived from non-renewable resources [2]. Gioia et al. presents the preparation of polyester resins from chemically recycled raw materials in combination with bio-based monomers [13]. Polyester resins were prepared using recycled PET, isosorbide, glycerol, and succinic acid in different molar ratios. The powder coatings were prepared by combining the polyester resin with a bis-phenol A - diglycidyl-ether based epoxy resin (Epikote 3003), TiO₂ as an opacifier pigment, a flow agent (Additol P 896), and benzoin as a degassing agent.

The resultant powder coating was applied to laboratory test panels and thermally cured for 10 minutes at 180°C. The generated coatings have properties comparable and in some cases superior to those of a commercial coating prepared using non-renewable raw materials. MEK

1 solvent tests show improved resistance of the coating based on the sustainable polyester resin
2 compared to the standard product. The powder coating films were tested after 6 months of aging
3 at room temperature in the dark. The results demonstrate that the powder coating based on
4 polyester resin derived from renewable raw materials and recycled PET exhibited excellent
5 flexibility, as T-bending after 6 months of aging received a value of 1-T (initial test 0-T). A
6 decrease in properties was observed for the reference coating, which achieved a value of 4-T
7 (initial test 0-T). These results indicate that isosorbide-based polyesters represent a promising
8 class of polymers for powder coating applications.
9

10
11
12
13
14 Gubbels et al. presented polyesters based on 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA), which can
15 be derived from saccharides [14,15]. FDCA can be considered a possible substitute for 1,4-
16 Benzenedicarboxylic acid (TPA). These papers show that the polymerization reactions of furan-
17 2,5-dicarboxylic acid (or its dimethyl ester with 2,3-butandiol, catalyzed by Ti, Sn, Zr
18 complexes) make it possible to obtain products useful for the formation of polymer coatings. A
19 possible way to cure these systems could occur either by Diels-Alder addition to unsaturated
20 FDCA bonds, or by crosslinking reactions involving terminal hydroxyl groups after exposure
21 to multifunctional isocyanates.
22
23
24
25
26
27
28

29 An isosorbide is used to synthesize renewable resins for powder coating. Its use in the
30 synthesis of polyesters has been the subject of a couple of scientific papers, since it is readily
31 available from sorbitol. J. van Haveren et al. reports on bio-based polyester resins that were
32 synthesized by esterification of isosorbide with low molecular weight diacids such as succinic
33 acid. An organo-metallic catalyst was used $Ti(OBu)_4$ [16]. In addition, various amounts of other
34 diols, such as 2,3-butanediol, 1,3-propanediol, and/or neopentyl glycol, were incorporated into
35 the structure of polyesters. Polyesters with number-average molecular weights of several
36 thousand Daltons and polydispersities in the range of 1.6-2.0 were obtained. Upon
37 incorporation of 60-80% isosorbide, the T_g of the polyester resin is high enough to ensure good
38 processing and storage stability. The addition of small amounts of citric acid or
39 trimethylpropane to the resins led to an improvement in the properties of the coatings. Obtained
40 polyesters were cured using various curing agents available on commercial market. Coatings
41 were cured at 200°C for 30 min under N_2 atmosphere. All obtained powder coatings showed
42 hardness values above 200 s.
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53

54 B.A. J. Noordover et al. reports on other bio-based monomers such as citric acid, butane-
55 2,3-diol, and 1,3 propane diol being used to synthesize polyesters with isosorbide (or isoidide)
56 and succinic acid. [17,18]. In this study, two parallel approaches were used to synthesize
57 polyesters: a) synthesis of isosorbide-succinic acid copolymers using isosorbide as the only diol
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2 component; b) partial replacement of isosorbide in these copolymers with 2,3-butanediol or 1,3-
3 propanediol, resulting in terpolymers (Fig. 4). The functional end groups of the polymers were
4 used in the following curing process to form coatings.

5 As we all know, a crucial parameter in thermosetting coatings is polyester functionality (*f*).
6 In addition to chain functionality, the concentration of functional end groups (hydroxyl- or acid-
7 functionalized) has a strong influence on crosslink density and consequently on coating
8 properties such as toughness, hardness, and solvent resistance. In this study, trimethylolpropane
9 or citric acid [19] was added to increase the functionality of linear copolyesters.
10
11
12
13

14 In this study, coatings were prepared as solutions instead of by the typical compounding of
15 powder coatings with a melt-mix extruder followed by pulverization and classification. These
16 solventborne coatings were applied as liquids instead of by traditional electrostatic powder
17 techniques. Conventional curing agents were added to the obtained bio-based polymers
18 depending on the functional groups (i.e., Vestagon B1530, Desmodur N3600, Desmodur
19 BL3272 for hydroxyl functional polymers and Primid XL-552 for acid functional polymers). A
20 small excess of hardener was used in relation to the polyester end groups. The curing
21 temperature of the coatings was 180-200°C. All the films obtained were high gloss and
22 exhibited excellent color and clarity. It was observed that various grades of isosorbide
23 influenced the overall color (mainly yellowness) of the resultant films. Study has shown that an
24 increase in polyester functionality improves coatings properties (e.g., using branched polyesters
25 greatly improves acetone resistance) because of the increased crosslink density.
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37

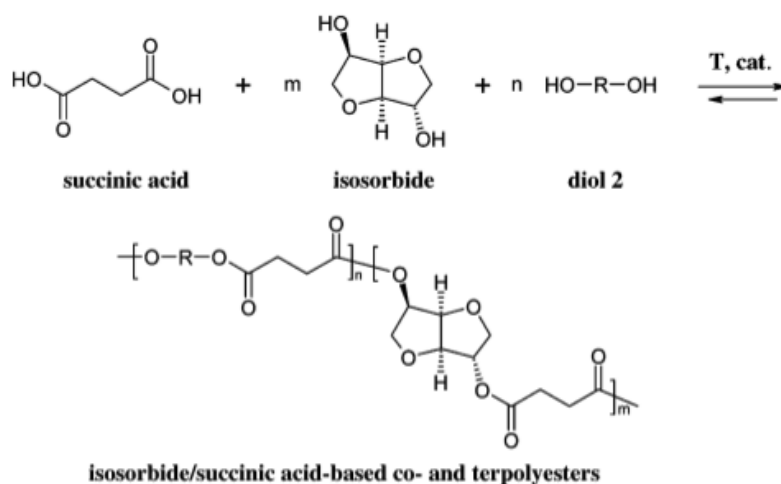


Figure 4. Synthesis of co- and terpolyesters based on isosorbide and succinic acid or optionally 2,3-butanediol or 1,3-propanediol.

1 In Poland, Szymon Kugler et al. described carboxyl functional polyesters designed for
2 powder coatings that were synthesized with greater than 80% bio-based feedstocks [20,21].
3 Innovative rosin-biodiol-based carboxyl functional polyesters have been produced with
4 melting temperatures suitable for powder coatings. These resins can be cured with oxirane
5 functional materials such as BPA epoxy resins, and rosin glycidyl ester compounds. Natural-
6 resources-rich powder coatings compositions were made by mixing rosin-biodiol polyesters
7 (poly(1,4-butylene maleopimarate) and poly(1,10-decylene maleopimarate)) with epoxy
8 hardener (maleopimaric acid triglycidyl ester) in stoichiometric proportions. In addition,
9 halloysite was used as a filler. Compositions were applied homogeneously on steel panels and
10 then cured for 15 minutes at 180°C
11
12
13
14
15
16

17 The paper also presents evaluations of the film properties of the resultant coatings (i.e., slow
18 deformation, scratch resistance, surface hardness, solvent resistance, and salt fog resistance).
19 Polyester bio-based coatings exhibited high hardness (>160 a.u. Koenig); and excellent
20 flexibility (Erichsen cupping >6 mm). It was concluded that the presence of halloysite improved
21 hardness and cupping values. Adhesion generally decreased with increasing content of natural
22 resources, but some of the prepared coatings still exhibited satisfactory adhesion between 0 and
23 1 (in scale 0-5, where 0=best and 5=worst). Prepared coatings had outstanding chemical
24 resistance (>400 double rubs MEK)) and good anti-corrosive performance. These results
25 support that notion that bio-based materials are suitable substitutes for powder coating binders
26 generated from petroleum-based feedstocks.
27
28
29
30
31
32
33

34 One common powder coating type is thermoset systems that use polyamides. J. L. J. van
35 Velthoven et al. described the synthesis, characterization, and testing of polyamides based on
36 pimelic acid, butane-1,4-diamine, and isoidide diamine (Fig. 5) [22]. The M_n values of the
37 resins were between 3000 and 4000 g mol⁻¹, and the resins' T_g values ranged from 60 to 80°C.
38 Prepared resins were cured with triglycidylisocyanurate (TGIC) and a β -hydroxyalkyl- amide
39 (HAA) based curing agent. The process of curing was investigated using a rheometer and
40 subsequent differential scanning calorimetry (DSC). Data showed that it is possible to achieve
41 a completely crosslinked coating at 150°C. The coatings were prepared by mixing the powdered
42 resin and curing agent with an N,N-dimethylacetamide solution. The coatings were applied to
43 aluminum Q-panels and cured at 180°C. The resultant coatings exhibited acceptable flow and
44 levelling on laboratory test panels. The coatings appeared insufficiently crosslinked, as double
45 rubbing with ethanol damaged most coatings. Coating surface hardness was good, ranging from
46 F to 4H, which typical for these binder systems. Flexibility (rapid deformation) was good as
47 impact resistance exhibited no cracking. The polyamides generated in these studies demonstrate
48 viable performance versus traditional powder coatings based on petroleum feedstocks.
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

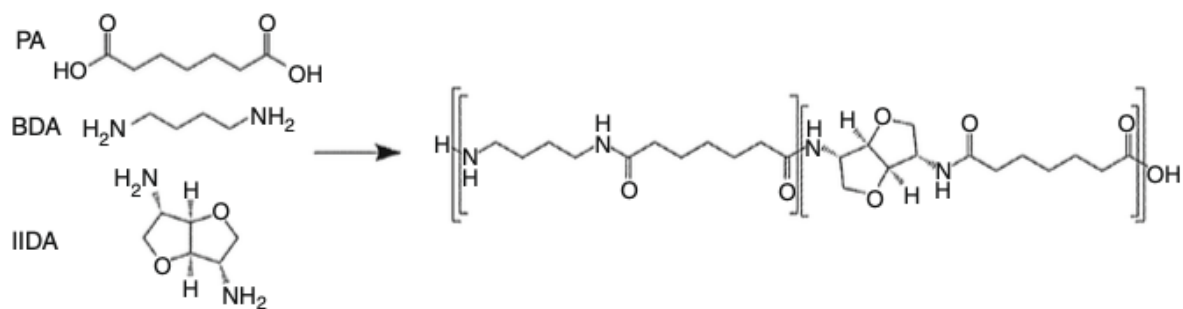


Figure 5. Scheme of synthesis reaction of polyamide resins based on isoidide diamine (IIDA), pimelic acid (PA), and butane-1,4-diamine (BDA).

Table 1. Bio-based powder coatings compositions reported in academia research (*underlining for the compound synthesized in the article).

Bio-based compound	Powder coatings formulation	Method of curing
Limonene [12]	<u>Polycarbonate resin</u> , TMPMP, Irgacure 819	UV at 130°C
Isosorbide, succinic acid [13]	<u>Polyester resin</u> (isosorbide, glycerol, PET, succinic acid), Epikote 3003	Thermal at 180°C
Isosorbide, citric acid [16]	<u>Polyester resin</u> (2,3-butanediol, 1,3-propanediol and/or neopentyl glycol, citric acid, trimethylolpropane), blocked polyisocyanates, Primid XL-552 or TGIC	Thermal at 200°C
Isosorbide, succinic acid [17]	<u>Polyester resin</u> (isosorbide, 1,3-propanediol, 2,3-butanediol, succinic acid), Vestagon B1530	Thermal at 180-200°C
Rosin [20,21]	<u>Rosin polyesters</u> , <u>rosin-based epoxy resin</u>	Thermal at 180°C

Isoidide [22]	<u>Polyamide resin</u> (pimelic acid, butane-1,4-diamine, isoidide diamine), Primid XL-552 or TGIC,	Thermal at 180°C
Glycerine, xylitol [23]	Sirales PE 6110, <u>blocked polyisocyanates</u>	Thermal at 150°C and 160°C
Glycerine, xylitol [24]	Unsaturated polyester resin, <u>urethane acrylates</u> , Irgacure 651	UV

In addition to the resin, another important component in thermoset powder coatings is the crosslinking agent, which forms a final crosslinked coating when combined with the resin. Thus, bio-based feedstocks can also be considered for the synthesis of solid oligomeric curing agents suitable for powder coatings (i.e. crosslinkers). In polyurethane powder coatings, the crosslinking agent is often a blocked polyisocyanate. Xylitol and glycerin were used as bio-based compounds to branch the isocyanate structure and increase the crosslink density of the coatings. This is a further approach to developing suitable bio-based alternatives to fossil-based raw materials.

Polyisocyanate-based crosslinkers were prepared with methylene (3,5,5-trimethyl-3,1-cyclohexylene) ester (IPDI), glycerol, xylitol, polyethylene glycol, and carbinol functional silicone (KF-6000). Acetone oxime and methyl ethyl ketoxime were used as blocking compounds for the PIC blocking reaction [23]. The obtained blocked polyisocyanate (bPIC) was combined with polyester resin (Sirales PE 6110), a flow modifier (Resiflow PV 88), and benzoin to form a powder coating.

Powder coating samples were electrostatically deposited to clean steel panels. Crosslinking was evident at 150°C or 160°C and was dependent on respective blocking agent. The same obtained polyisocyanate in combination with 2-hydroxyethyl acrylate or 2-hydroxyethyl methacrylate instead of ϵ -caprolactam (blocking agent) was used as a crosslinking agent to generate UV-curable powder coatings [24]. These unpigmented radiation-curable formulations were comprised of a meth-acrylated polyester, a urethane-based oligomer (crosslinker), a suitable photoinitiator, flow agent and benzoin for degassing. Electrostatically applied powder was fused and coalesced on laboratory test panels for five minutes at 110°C. Cure was accomplished with 140W/cm Hg sealed lamp using a Dymax UVC-5 Compact Light-Curing Conveyor System. Coatings with good mechanical properties and high crosslinking density were obtained with both formulations.

4.2. Industry research

1
2
3
4 Solid saturated polyester resins based on bio-available feedstocks were developed by
5 Hexion (Momentive Performance Materials) in 2007-2008, These carboxyl-functional
6 polyesters were synthesized with monomers generated from two sources of bio-based materials.
7 The initial research work was conducted by Battelle Memorial Institute in Columbus, Ohio and
8 was funded by the United Soybean Board. Battelle scientists used isosorbide as a monomer to
9 synthesize two carboxyl polyesters, one for general purpose use and another for outdoor
10 applications that required UV durability. These polyester resins were synthesized with
11 isosorbide derived from corn feedstocks and dimer acids from high oleic soybean oil.
12
13
14
15
16
17

18 Momentive debuted these materials in 2009 to the European powder coatings market.
19 Rationale for this initiative was based on Europe's interest in sustainable solutions for industrial
20 products, including those for paints and coatings. In addition, the corporate headquarters
21 technology centers of several global powder coating producers were in Europe.[25].
22
23
24

25 Major powder coatings manufacturers evaluated these polymers and determined that
26 coatings based on them exhibited overall performance inferior to their petroleum-based
27 counterparts. Films based on these resins were poor in color (yellow), deficient in flexibility
28 (impact resistance) and slower in cure response compared to tradition polyester based powder
29 coatings (both TGIC and HAA cured). Another disadvantage was that these resins were more
30 expensive than conventional petroleum-based polyester resins due to higher raw material prices.
31 [26]. Consequently, the powder coating producers sampled declined to commercialize products
32 based on these bio-based resins.
33
34
35
36
37
38
39

40 The Center for Biopolymers and Bio-composites (CB²) provided funding to Washington
41 State University to explore using bio-based materials to synthesize solid curing agents designed
42 for use in powder coatings. In 2014 researchers at WSU created a glycidyl-functional
43 crosslinker with potential utility in thermoset powder coatings. The efficacy of this difunctional
44 oligomer was evaluated with a variety of carboxyl functional polyesters resins commonly used
45 in powder coatings. Inadequate crosslink density was suspected as cure response, solvent
46 resistance, and flexibility (impact resistance) of coatings based on this oligomer were inferior
47 to carboxyl polyester resins cured with conventional, petroleum-based crosslinkers. [26].
48
49
50
51
52
53

54 In 2016, the United Soybean Board funded another bio-based powder coating project
55 with Battelle Memorial Institute. The focus on this project was to develop a solid thermoset
56 polymer capable of relatively low temperature cure, i.e. less than 140°C, that could be
57 considered for powder coating application to heat sensitive substrates such as medium density
58
59
60
61
62
63
64
65

1 fiberboard (MDF), plastics and composites. Like earlier USB funded powder coating efforts,
2 the scope was to use soy-based feedstocks, specifically high oleic soybean oil (HOSO), to
3 synthesize monomer(s) that could be used to generate solid thermoset resins for powder
4 coatings. Battelle polymer scientists utilized HOSO to create C18 and C19 dimer acids that
5 could be used to produce unique carboxyl functional polyester amide resins. Highly aliphatic
6 polymers were synthesized by reacting these long chain dimer acids with a suitable amine, DEA
7 (diethanol amine). (Fig. 6) [27]. The best performing polyester amide resin is comprised of 85%
8 by weight of bio-based feedstocks and possesses a carboxyl functionality of 2.1, a melting point
9 of around 105° C, and an acid value of approximately 47 mg. KOH per equivalent.

10 Powder coatings were formulated with this resin using conventional commercially
11 available powder coating crosslinkers including triglycidyl isocyanurate (TGIC), β -
12 hydroxyalkyl- amide (HAA), and glycidyl methacrylate acrylic resins. Powder coating samples
13 were compounded with a co-rotating twin screw extruder, cooled, and pulverized. Coating films
14 were generated by electrostatic application to laboratory test panels followed by cure in either
15 an electric convection lab oven or infrared cure emitters. Low temperature cure was achievable
16 with this bio-based carboxyl-functional polyester amide resin with using TGIC as the
17 crosslinker along with an imidazole catalyst (Curezol C17Z). In addition excellent film properties
18 were obtained including excellent flow and leveling (smoothness), superior impact resistance
19 (160 in. lbs.) and excellent solvent resistance (>100 double rubs MEK).

20 Battelle's goal of generating a bio-based resin capable of low temperature cure was also
21 achieved as laboratory testing demonstrated to ability to coat heat sensitive substrates such as
22 MDF with powder coatings based on this material. A powder coating based on this resin was
23 electrostatically applied to preheated MDF then melted, fused and cured using a combination of
24 infrared energy followed by convection cure at temperatures around 135°C. Resultant films had
25 excellent smoothness, 100% adhesion, good color and excellent chemical resistance (>100
26 double rubs MEK).

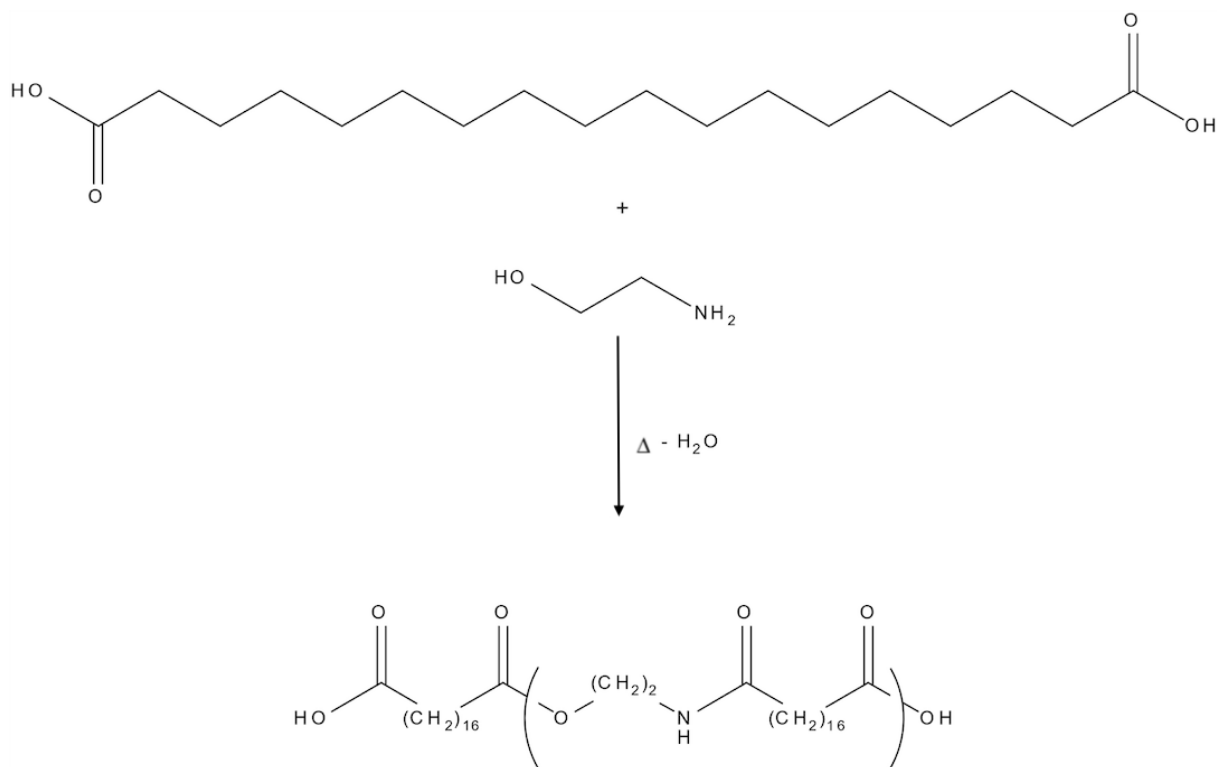


Figure 6. Basic synthesis reaction to generate bio-based polyester-amide resin from C18 dimer acid. (Reaction scheme simplified for clarity.) Courtesy of Battelle Memorial Institute.

Pilot size quantities of this bio-based polyester amide resin were produced with good yield, quality and processing time (around 4 hours). Powder coatings based on these pilot size resins were produced and subsequently applied to MDF at a commercial coating facility with excellent application performance, cure response with infrared and excellent film properties (color, adhesion, smoothness, chemical resistance).

Eindhoven University of Technology, Gdansk University, and DSM Coating Resins, collaborated on a program to evaluate aromatic diacids synthesized from plant-based feedstocks as a building block for powder coating polyester resins[28].

Polymer scientists substituted 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA), a bio-based aromatic acid, for the commonly used terephthalic acid (TPA). Polyester resins were synthesized through the esterification of FDCA and 2,3-butanediol producing an amorphous polymer with attractive Tg values..

During the study, these DMF-based copolyesters were tested as solvent-based resins and used for powder coating, with the solvent-based system included for comparison. In the experimental part of the paper, the material lists are fully described, along with the procedures for the preparation of DMF copolyesters and the methods for the preparation of both solvent-based DMF and DMF powder coating.

1 One linear and three branched co-polyesters were obtained by bulk polymerization
2 methods. The resin compositions were: DMF:23BD; DMF:23BD: glycerin; DMF:23BD:
3 trimethylol propane; and DMF:23BD: pentaerythritol.
4

5 The obtained copolyesters are characterized by T_g values between 68-92°C, so the
6 storage stability is suitable even when combined with hardener and other additives. It is evident
7 that the T_gs of the furan-based materials have a more rigid backbone than TPA-based polyesters.
8
9

10 Solvent-coated panels were examined after curing at 200°C for 30 min. While the
11 resistance of coatings 2-4 to solvents was reasonable, the coatings softened noticeably after
12 testing with acetone. All DMF-based coatings appeared brittle after impact testing, with
13 significant removal of the coating from the aluminum panel. In comparison with more flexible
14 TPA-based coatings, furan-modified coatings are considered to perform similarly to isophthalic
15 acid-modified coatings.
16
17

18 The coating films of all four powder coating exhibited poor flexibility as evidenced with
19 inferior impact resistance. Researchers attribute this performance to rather high T_gs ranging
20 between 114 and 118°C which probably introduced molecular rigidity. Film hardness varied
21 somewhat with the C5 formula exhibiting 2H, the C6 and C7 H hardness, and the C8 a relatively
22 soft F hardness rating.
23
24
25
26
27
28
29
30

31 5. Conclusions 32 33 34 35

36 This article presents a review of the scientific literature and the achievements of the
37 chemical industry in bio-based powder coatings. This field of technology is growing
38 significantly due to the increased awareness of consumers and manufacturers regarding
39 environmental impact. The sustainability of powder coating technology is becoming more
40 relevant.
41
42
43
44

45 Resins or crosslinking agents based on natural raw materials will have to perform equal to
46 or better than petroleum-based products in terms of hardness, durability, chemical resistance,
47 flexibility, and other coating requirements.
48
49

50 Natural raw materials, in addition to being used as monomers for resins or crosslinking
51 agents, can also be used as additives for a myriad of end-uses including antimicrobial or flame-
52 retardant materials. Researchers are conducting further investigations to identify attractive
53 applications for the emerging field of bio-based products.
54
55
56
57
58
59

60 REFERENCES 61 62 63 64 65

- 1
2 [1] J. Maty, Powder Coatings: Not Some Half-Baked Idea, *Paint Coat. Ind.* 11 (2004).
3 [2] E. Spyrou, *Powder Coatings Chemistry and Technology*, 3rd ed., Vincentz Network,
4 Hanover, 2012.
5 [3] B. Müller, U. Poth, *Coating Formulation*, Vincentz Network, Hanover, 2006.
6 [4] J.A. Kehr, D.G. Enos, FBA, a Foundation for Pipeline Corrosion Coatings, Technical
7 Report for 3M Company, Corrosion Protection Products Department, Austin, TX, 2000.
8 [5] L. Brun, R. Golini, G. Gereffi, The Development and Diffusion of Powder Coatings in
9 the United States and Europe, Center for Globalization Governance and
10 Competitiveness, Duke University, 2 (2010) 10–11.
11 [6] C. Okkerse, H. van Bekkum, From fossil to green, *Green Chemistry*. 2 (1999).
12 [7] D.H. Weinland, R.J. van Putten, G.J.M. Gruter, Evaluating the commercial application
13 potential of polyesters with 1,4:3,6-dianhydrohexitols (isorbide, isomannide and
14 isoidide) by reviewing the synthetic challenges in step growth polymerization, *Eur*
15 *Polym J.* 164 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110964>.
16 [8] C. Kawamura, K. Ito, R. Nishida, I. Yoshihara, N. Numa, Coating resins synthesized from
17 recycled PET, 2002.
18 [9] T.A. Misev, R. van der Linde, *Powder coatings technology: new developments at the*
19 *turn of the century*, 1998.
20 [10] Z. Du, S. Wen, J. Wang, C. Yin, D. Yu, J. Luo, The Review of Powder Coatings, *Journal of*
21 *Materials Science and Chemical Engineering*. 04 (2016) 54–59.
22 <https://doi.org/10.4236/msce.2016.43007>.
23 [11] K. Biller, Recent advances in Bio-based Powder Coatings, *Powder Coated Tough*, Vol.
24 13, No. 2. (2019).
25 [12] C. Li, M. Johansson, P. Buijsen, G. Dijkstra, R.J. Sablong, C.E. Koning, Limonene-derived
26 polycarbonates as biobased UV-curable (powder) coating resins, *Prog Org Coat.* 151
27 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106073>.
28 [13] C. Gioia, A. Minesso, R. Cavalieri, P. Marchese, A. Celli, M. Colonna, Powder coatings
29 for indoor applications from renewable resources and recycled polymers, *J Coat*
30 *Technol Res.* 12 (2015) 555–562. <https://doi.org/10.1007/s11998-015-9655-6>.
31 [14] E. Gubbels, L. Jasinska-Walc, B.A.J. Noordover, C.E. Koning, Linear and branched
32 polyester resins based on dimethyl-2,5- furandicarboxylate for coating applications,
33 *Eur Polym J.* 49 (2013) 3188–3198. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.06.019>.
34 [15] E. Gubbels, L. Jasinska-Walc, C.E. Koning, Synthesis and characterization of novel
35 renewable polyesters based on 2,5-furandicarboxylic acid and 2,3-butanediol, *J Polym*
36 *Sci A Polym Chem.* 51 (2013) 890–898. <https://doi.org/10.1002/pola.26446>.
37 [16] J. van Haveren, E.A. Oostveen, F. Miccichè, B.A.J. Noordover, C.E. Koning, R.A.T.M. van
38 Benthem, A.E. Frissen, J.G.J. Weijnen, Resins and additives for powder coatings and
39 alkyd paints, based on renewable resources, *J Coat Technol Res.* 4 (2007) 177–186.
40 <https://doi.org/10.1007/s11998-007-9020-5>.
41 [17] B.A.J. Noordover, V.G. van Staalduinen, R. Duchateau, C.E. Koning, R.A.T.M. van
42 Benthem, M. Mak, A. Heise, A.E. Frissen, J. van Haveren, Co- and terpolyesters based
43 on isorbide and succinic acid for coating applications: Synthesis and
44 characterization, *Biomacromolecules.* 7 (2006) 3406–3416.
45 <https://doi.org/10.1021/bm060713v>.
46 [18] B.A.J. Noordover, A. Heise, P. Malanowski, D. Senatore, M. Mak, L. Molhoek, R.
47 Duchateau, C.E. Koning, R.A.T.M. van Benthem, Biobased step-growth polymers in
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

- 1 powder coating applications, *Prog Org Coat.* 65 (2009) 187–196.
2 <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.11.001>.
- 3 [19] B.A.J. Noordover, R. Duchateau, R.A.T.M. van Benthem, W. Ming, C.E. Koning,
4 Enhancing the functionality of biobased polyester coating resins through modification
5 with citric acid, *Biomacromolecules.* 8 (2007) 3860–3870.
6 <https://doi.org/10.1021/bm700775e>.
- 7 [20] S. Kugler, E. Wierzbicka, P. Ossowicz-Rupniewska, J. Łopinski, Composition and
8 properties of protective coatings made of biologically-derived polyester reactive
9 binder, *Polymers (Basel).* 13 (2021). <https://doi.org/10.3390/polym13111700>.
- 10 [21] S. Kugler, P. Ossowicz-Rupniewska, E. Wierzbicka, J. Łopiński, Protective paints from
11 natural resources: Composition and properties, *Polimery/Polymers.* 66 (2021) 411–
12 417. <https://doi.org/10.14314/POLIMERY.2021.7.4>.
- 13 [22] J.L.J. van Velthoven, B.A.J. Noordover, J. Meuldijk, Amorphous polyamide coating
14 resins from sugar-derived monomers, *J Coat Technol Res.* 13 (2016) 613–622.
15 <https://doi.org/10.1007/s11998-016-9783-7>.
- 16 [23] D. Czachor-Jadacka, B. Pilch-Pitera, Ł. Byczyński, M. Kisiel, A. Ziło, Hydrophobic
17 polyurethane powder clear coatings with lower curing temperature: Study on the
18 synthesis of new blocked polyisocyanates, *Prog Org Coat.* 159 (2021) 106402.
19 <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106402>.
- 20 [24] D. Czachor-Jadacka, B. Pilch-Pitera, M. Kisiel, J. Gumieniak, Hydrophobic uv-curable
21 powder clear coatings: Study on the synthesis of new crosslinking agents based on
22 raw materials derived from renewable sources, *Materials.* 14 (2021).
23 <https://doi.org/10.3390/ma14164710>.
- 24 [25] K. Biller, Recent advances in Bio-based Powder Coatings, *Powder Coated Tough.* Vol
25 13, No. 2 (2019).
- 26 [26] K. Biller, ChemQuest Powder Coating Research (formerly The Powder Coating
27 Research Group, Inc.), <http://powdercoatingresearch.com>.
- 28 [27] J. Cafmeyer, Opening New Market Opportunities with Biobased Powder Coatings,
29 *Paint & Coatings Industry*, 2 Apr 2018, <http://www.pcimag.com>.
- 30 [28] E. Gubbels, J.P. Drijfhout, C. Posthuma-Van Tent, L. Jasinska-Walc, B.A.J. Noordover,
31 C.E. Koning, Bio-based semi-aromatic polyesters for coating applications, *Prog Org*
32 *Coat.* 77 (2014) 277–284. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.09.012>.
- 33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

**OŚWIADCZENIA DOKTORANTA I WSPÓLAUTORÓW DOTYCZĄCE
MERYTORYCZNEGO I PROCENTOWEGO UDZIAŁU W
POWSTANIU ARTYKUŁÓW NAUKOWYCH**

Mgr inż. Dominika Czachor-Jadacka
Zakład Polimerów i Biopolimerów
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
e-mail: d440@stud.prz.edu.pl

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w publikacji:

Czachor-Jadacka Dominika, Pilch-Pitera B., Byczyński L., Kisiel M., Ziolo A. "Hydrophobic polyurethane powder clear coatings with lower curing temperature: Study on the synthesis of new blocked polyisocyanates", PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, t.159, s.1-11, ISBN/ISSN: 0300-9440 Elsevier B.V., Czerwiec 2021
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106402>.

jestem współautorem wiodącym tej publikacji.

Mój wkład polegał na:

Przegląd literatury niezbędnej do przeprowadzenia badań i redagowania artykułu. Opracowanie sposobu syntezy środków sieciujących poprzez dobór odpowiednich substancji chemicznych oraz warunków syntezy. Przygotowanie lakierów oraz powłok proszkowych. Optymalizacja i modyfikacja procesu utwardzania lakierów niskotemperaturowych. Przeprowadzenie badań właściwości fizyko-mechanicznych powłok, FT-IR oraz testu polimeryzacji. Analiza i interpretacja wyników DSC, DMA, TG, GPC oraz NMR. Opracowanie i przeanalizowanie wyników oraz redagowanie artykułu naukowego. Przygotowanie odpowiedzi dla recenzentów.

Procentowy wkład autorski w ww. publikację wynosi 60%.

Podpis



dr hab. Barbara Pilch-Pitera, prof. PRz
Katedra Polimerów i Biopolimerów
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
e-mail: barbpi@prz.edu.pl

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że jestem współautorem w publikacji:

Czachor-Jadacka Dominika, Pilch-Pitera B., Byczyński Ł., Kisiel M., Ziolo A. "Hydrophobic polyurethane powder clear coatings with lower curing temperature: Study on the synthesis of new blocked polyisocyanates", PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, t.159, s.1-11, ISBN/ISSN: 0300-9440 Elsevier B.V., Czerwiec 2021
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106402>.

Mój wkład polegał na:

Nadzorze merytorycznym nad opracowaniem sposobu syntezy środków sieciujących poprzez dobór odpowiednich surowców oraz warunków syntezy, wytworzeniem lakierów oraz powłok proszkowych, optymalizacją procesu utwardzania, wykonaniem badań właściwości powłok, opracowaniem wyników oraz redagowaniem artykułu naukowego.

Procentowy wkład autorski w ww. publikację wynosi 25%.

z poważaniem:



dr hab. inż. Łukasz Byczyński, prof. PRz
Katedra Polimerów i Biopolimerów
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
e-mail: lbyczynski@stud.prz.edu.pl

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w publikacji:

Czachor-Jadacka Dominika, Pilch-Pitera B., Byczyński Ł., Kisiel M., Ziolo A. "Hydrophobic polyurethane powder clear coatings with lower curing temperature: Study on the synthesis of new blocked polyisocyanates", PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, t.159, s.1-11, ISBN/ISSN: 0300-9440 Elsevier B.V., Czerwiec 2021
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106402>.

jestem współautorem.

Mój wkład polegał na:

przeprowadzeniu analiz termogravimetrycznych oraz merytorycznej pomocy w interpretacji wyników TGA.

Procentowy wkład autorski w ww. publikację wynosi 5%.

Podpis



dr. inż. Maciej Kisiel
Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
e-mail: m.kisiel@prz.edu.pl

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w publikacji:

Czachor-Jadacka Dominika, Pilch-Pitera B., Byczyński Ł., Kisiel M., Ziolo A. "Hydrophobic polyurethane powder clear coatings with lower curing temperature: Study on the synthesis of new blocked polyisocyanates", PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, t.159, s.1-11, ISBN/ISSN: 0300-9440 Elsevier B.V., Czerwiec 2021
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106402>.

jestem współautorem.

Mój wkład polegał na:

Zaplanowanie, wykonanie, analiza i interpretacja wyników analizy termomechanicznej DMA oraz zaplanowanie, wykonanie, analiza i interpretacja wyników analizy DSC.

Procentowy wkład autorski w ww. publikację wynosi 5%.

Podpis

mgr inż. Aleksandra Ziolo
Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
e-mail: d527@stud.prz.edu.pl

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w publikacji:

Czachor-Jadacka Dominika, Pilch-Pitera B., Byczyński Ł., Kisiel M., Ziolo A. "Hydrophobic polyurethane powder clear coatings with lower curing temperature: Study on the synthesis of new blocked polyisocyanates", PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, t.159, s.1-11, ISBN/ISSN: 0300-9440 Elsevier B.V., Czerwiec 2021
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106402>.

jestem współautorem.

Mój wkład polegał na:

Przygotowanie próbek i przeprowadzenie analizy chromatografii żelowej GPC. Zebranie wyników badań.

Procentowy wkład autorski w ww. publikację wynosi 5%.

Podpis



Mgr inż. Dominika Czachor-Jadacka
Zakład Polimerów i Biopolimerów
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
e-mail: d440@stud.prz.edu.pl

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że jestem autorem wiodącym w publikacji:

Czachor-Jadacka D., Pilch-Pitera B., Kisiel M., Thomas J., "Polyurethane powder coatings with low curing temperature: Research on the effect of chemical structure of crosslinking agent on the properties of coatings", Progress in Organic Coatings, 182, 107662 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107662>

Mój wkład polegał na:

Przegląd literatury niezbędnej do przeprowadzenia badań i redagowania artykułu. Opracowanie sposobu syntezy środków sieciujących poprzez dobór odpowiednich substancji chemicznych oraz warunków syntezy. Przygotowanie lakierów i farb oraz powłok proszkowych. Optymalizacja i modyfikacja procesu utwardzania lakierów niskotemperaturowych. Przeprowadzenie badań właściwości fizyko-mechanicznych powłok, FT-IR oraz testu polimeryzacji. Analiza i interpretacja wyników DSC, DMA, TGA. Opracowanie i przeanalizowanie wyników oraz redagowanie artykułu naukowego. Przygotowanie odpowiedzi dla recenzentów. Autor korespondencyjny artykułu.

Procentowy wkład autorski w ww. publikację wynosi 60%.

Podpis



dr hab. Barbara Pilch-Pitera, prof. PRZ
Katedra Polimerów i Biopolimerów
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
e-mail: barbpi@prz.edu.pl

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że jestem współautorem w publikacji:

Czachor-Jadacka D., Pilch-Pitera B., Kisiel M., Thomas J., "Polyurethane powder coatings with low curing temperature: Research on the effect of chemical structure of crosslinking agent on the properties of coatings", Progress in Organic Coatings, 182, 107662 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107662>

Mój wkład polegał na:

Przełądzie literatury niezbędnej do redagowania artykułu, nadzorze merytorycznym nad opracowaniem sposobu syntezy środków sieciujących, wykonaniem lakierów i powłok proszkowych oraz redagowaniem części artykułu naukowego.

Procentowy wkład autorski w ww. publikację wynosi 25%.

Podpis



dr inż. Maciej Kisiel
Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
e-mail: m.kisiel@prz.edu.pl

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że jestem współautorem w publikacji:

Czachor-Jadacka D., Pilch-Pitera B., Kisiel M., Thomas J., "Polyurethane powder coatings with low curing temperature: Research on the effect of chemical structure of crosslinking agent on the properties of coatings", Progress in Organic Coatings, 182, 107662 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107662>

Mój wkład polegał na:

Dobór warunków oraz przeprowadzenie i wyników analizy DMA opisywanych próbek, a także dobór warunków obserwacji mikroskopowych, przygotowanie próbek do tej analizy, wykonanie obserwacji i interpretacja wyników.

Procentowy wkład autorski w ww. publikację wynosi 10%.

Podpis

Maciej Kisiel

Jomin Thomas
Ph.D Student
University of Akron
77 FIR HL APT 6B11, Akron
Ohio, 44304, United States

To whom it may concern

STATEMENT

I declare that in the paper mentioned below, my substantive participation and percentage share was as follows:

Czachor-Jadacka D., Pilch-Pitera B., Kisiel M., Thomas J., "Polyurethane powder coatings with low curing temperature: Research on the effect of chemical structure of crosslinking agent on the properties of coatings", Progress in Organic Coatings, 182, 107662 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107662>

- Editing English in the manuscript,
- Making IR spectra graphs.

Share 5%



Yours sincerely,
Jomin Thomas

Mgr inż. Dominika Czachor-Jadacka
Zakład Polimerów i Biopolimerów
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
e-mail: d440@stud.prz.edu.pl

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w publikacji:

Czachor-Jadacka Dominika, Pilch-Pitera B., Florczak Ł., „Właściwości ochronne niskotemperaturowych poliuretanowych lakierów proszkowych o zwiększonej hydrofobowości” OCHRONA PRZED KOROZJĄ, t.64, z.11, s.1-2, ISBN/ISSN: 0473-7733, Wydawnictwo SIGMA-NOT, Listopad 2021 <http://doi.org/10.15199/40.2021.11.2>

jestem współautorem wiodącym.

Mój wkład polegał na:

Przegląd literatury niezbędnej do przeprowadzenia badań. Opracowanie sposobu syntezy środków sieciujących poprzez dobór substancji chemicznych oraz warunków syntezy. Przygotowanie lakierów oraz powłok proszkowych. Przeprowadzenie badań właściwości fizyko-mechanicznych powłok i badanie odporności na zanurzenie w roztworze NaCl. Opracowanie i przeanalizowanie wyników oraz redagowanie artykułu naukowego. Wysłanie pracy do czasopisma jako autor korespondencyjny. Opracowanie odpowiedzi dla recenzentów.

Procentowy wkład autorski w ww. publikację wynosi 61%.

Podpis



Dr hab. Barbara Pilch-Pitera
Katedra Polimerów i Biopolimerów
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
e-mail: barbpi@prz.edu.pl

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w publikacji:

Czachor-Jadacka Dominika, Pilch-Pitera B., Florczak Ł., „Właściwości ochronne niskotemperaturowych poliuretanowych lakierów proszkowych o zwiększonej hydrofobowości”
OCHRONA PRZED KOROZJĄ, t.64, z.11, s.1-2, ISBN/ISSN: 0473-7733, Wydawnictwo SIGMA-NOT, Listopad 2021 <http://doi.org/10.15199/40.2021.11.2>

jestem współautorem.

Mój wkład polegał na: nadzorze merytorycznym nad opracowaniem sposobu syntezy środków sieciujących, wytworzeniem lakierów oraz powłok proszkowych, optymalizacją procesu utwardzania, wykonaniem badań właściwości powłok, opracowaniem wyników oraz redagowaniem artykułu naukowego.

Procentowy wkład autorski w ww. publikację wynosi 20%.



dr inż. Łukasz Florczak
Katedra Chemii Fizycznej
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
e-mail: l.florczak@prz.edu.pl

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w publikacji:

Czachor-Jadacka Dominika, Pilch-Pitera B., Florczak Ł., „Właściwości ochronne niskotemperaturowych poliuretanowych lakierów proszkowych o zwiększonej hydrofobowości” OCHRONA PRZED KOROZJĄ, t.64, z.11, s.1-2, ISBN/ISSN: 0473-7733, Wydawnictwo SIGMA-NOT, Listopad 2021 <http://doi.org/10.15199/40.2021.11.2>

jestem współautorem.

Mój wkład polegał na:

Wykonaniu i interpretacji pomiarów elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) w celu oceny właściwości antykorozyjnych wytworzonych powłok.

Procentowy wkład autorski w ww. publikację wynosi 19%.

Łukasz Florczak

Mgr inż. Katarzyna Pojnar
Katedra Polimerów i Biopolimerów
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
e-mail: d521@stud.prz.edu.pl

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w publikacji:

Pojnar K., Pilch-Pitera B., Czachor-Jadacka Dominika, Florczak Ł., Właściwości ochronne niskotemperaturowych poliuretanowych lakierów proszkowych na bazie żywic akrylowych” Ochrona przed Korozją 65, 7 (2022) ISBN/ISSN: 0473-7733, Wydawnictwo SIGMA-NOT.

jestem autorem wiodącym.

Mój wkład polegał na:

Przegląd literatury niezbędnej do przeprowadzenia badań. Opracowanie sposobu syntezy żywic akrylowych i środków sieciujących poprzez dobór surowców oraz warunków syntezy. Wytworzenie lakierów proszkowych oraz powłok. Przeprowadzenie badań właściwości fizyko-mechanicznych powłok oraz odporności na zanurzenie w roztworze NaCl. Opracowanie i przeanalizowanie wyników oraz redagowanie artykułu naukowego. Wysłanie pracy do czasopisma jako autor korespondencyjny. Opracowanie odpowiedzi dla recenzentów.

Procentowy wkład autorski w ww. publikację wynosi 65 %.

Podpis



dr hab. Barbara Pilch-Pitera, prof. PRz
Katedra Polimerów i Biopolimerów
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
e-mail: barbpi@prz.edu.pl

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w publikacji:

Pojnar K., Pilch-Pitera B., Czachor-Jadacka Dominika, Florczak Ł., Właściwości ochronne niskotemperaturowych poliuretanowych lakierów proszkowych na bazie żywic akrylowych” Ochrona przed Korozją 65, 7 (2022) ISBN/ISSN: 0473-7733, Wydawnictwo SIGMA-NOT.

jestem współautorem.

Mój wkład polegał na:

Nadzorze merytorycznym nad opracowaniem sposobu syntezy żywic akrylowych i środków sieciujących, analizą wyników, redagowaniem artykułu naukowego oraz odpowiedzi dla recenzentów.

Procentowy wkład autorski w ww. publikację wynosi 10 %.

Podpis



Mgr inż. Dominika Czachor-Jadacka
Katedra Polimerów i Biopolimerów
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
e-mail: d440@stud.prz.edu.pl

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w publikacji:

*Pojnar K., Pilch-Pitera B., Czachor-Jadacka Dominika, Florczak Ł., Właściwości ochronne niskotemperaturowych poliuretanowych lakierów proszkowych na bazie żywic akrylowych”
Ochrona przed Korozją 65, 7 (2022) ISBN/ISSN: 0473-7733, Wydawnictwo SIGMA-NOT.*

jestem współautorem.

Mój wkład polegał na:

Opracowanie sposobu syntezy środków sieciujących (blokowanych poliizocyjanianów) poprzez dobór surowców oraz warunków syntezy. Współpraca przy redagowaniu artykułu naukowego.

Procentowy wkład autorski w ww. publikację wynosi 10%.

Podpis



dr inż. Łukasz Florczak
Katedra Chemii Fizycznej
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
e-mail: l.florczak@prz.edu.pl

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w publikacji:

Pojnar K., Pilch-Pitera B., Czachor-Jadacka Dominika, Florczak Ł., Właściwości ochronne niskotemperaturowych poliuretanowych lakierów proszkowych na bazie żywic akrylowych” Ochrona przed Korozją 65, 7 (2022) ISBN/ISSN: 0473-7733, Wydawnictwo SIGMA-NOT.

jestem współautorem.

Mój wkład polegał na:

Wykonaniu i interpretacji pomiarów elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) w celu oceny właściwości antykorozyjnych wytworzonych powłok.

Procentowy wkład autorski w ww. publikację wynosi 15 %.

Podpis

Łukasz Florczak

Mgr inż. Dominika Czachor-Jadacka
Zakład Polimerów i Biopolimerów
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
e-mail: d440@stud.prz.edu.pl

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w publikacji:

Czachor-Jadacka Dominika, Pilch-Pitera B., "Progress in development of UV curable powder coatings", PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, t.158, s.1-15, ISBN/ISSN: 0300-9440 Elsevier B.V., Maj 2021 <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106355> - jestem współautorem wiodącym.

Mój wkład polegał na:

Szczegółowym przeglądzie niezbędnej literatury naukowej dotyczącej dokonań naukowych w celu przygotowania artykułu przeglądowego. Przeprowadzenie analizy produktów i systemów lakierniczych występujących komercyjnie na rynku. Redagowanie artykułu. Wysłanie artykułu czasopisma jako autor korespondencyjny. Udzielenie odpowiedzi na otrzymane recenzje.

Procentowy wkład autorski w ww. publikację wynosi 60 %.

Podpis



dr hab. Barbara Pilch-Pitera, prof. PRz
Katedra Polimerów i Biopolimerów
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
e-mail: barbpi@prz.edu.pl

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że jestem współautorem w publikacji:

Czachor-Jadacka Dominika, Pilch-Pitera B., "Progress in development of UV curable powder coatings", PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, t.158, s.1-15, ISBN/ISSN: 0300-9440 Elsevier B.V., Maj 2021 <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106355> -

Mój wkład polegał na:

Przeglądzie literatury naukowej dotyczącej dokonań naukowych w celu przygotowania artykułu przeglądowego, przeprowadzeniu analizy produktów występujących komercyjnie na rynku i współredagowaniu artykułu.

Procentowy wkład autorski w ww. publikację wynosi 40 %.

z poważaniem:



Mgr inż. Dominika Czachor-Jadacka
Zakład Polimerów i Biopolimerów
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
e-mail: d440@stud.prz.edu.pl

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w publikacji:

Czachor-Jadacka Dominika, Pilch-Pitera B., Kisiel M., Gumieniak J., "Hydrophobic UV-Curable Powder Clear Coatings: Study on the Synthesis of New Crosslinking Agents Based on Raw Materials Derived from Renewable Sources", MATERIALS, t.14, z.16, s.1-16, ISBN/ISSN: 1996-1944, MDPI, Sierpień 2021 <https://doi.org/10.3390/ma14164710>

jestem współautorem wiodącym.

Mój wkład polegał na:

Przegląd literatury niezbędnej do przeprowadzenia badań. Opracowanie sposobu syntezy środków sieciujących poprzez dobór substancji chemicznych oraz warunków syntezy. Przygotowanie lakierów oraz powłok proszkowych. Opracowania i modyfikacja sposobu napyłania powłok. Opracowanie warunków polimeryzacji powłok proszkowych pod wpływem UV. Przeprowadzenie badań właściwości fizyko-mechanicznych powłok, FT-IR oraz testu polimeryzacji. Opracowanie i przeanalizowanie wyników (w tym interpretacja wyników DMA oraz XPS), oraz zredagowanie artykułu naukowego. Odniesienie się do uwag recenzentów i zredagowanie ostatecznej wersji artykułu.

Procentowy wkład autorski w ww. publikację wynosi 50%.

Podpis



dr hab. Barbara Pilch-Pitera, prof. PRZ
Katedra Polimerów i Biopolimerów
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
e-mail: barbpi@prz.edu.pl

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że jestem współautorem w publikacji:

Czachor-Jadacka Dominika, Pilch-Pitera B., Kisiel M., Gumieniak J., "Hydrophobic UV-Curable Powder Clear Coatings: Study on the Synthesis of New Crosslinking Agents Based on Raw Materials Derived from Renewable Sources", MATERIALS, t.14, z.16, s.1-16, ISBN/ISSN: 1996-1944, MDPI, Sierpień 2021 <https://doi.org/10.3390/ma14164710>

Mój wkład polegał na:

Nadzorze merytorycznym nad opracowaniem sposobu syntezy środków sieciujących poprzez dobór odpowiednich surowców oraz warunków syntezy, wytworzeniem lakierów oraz powłok proszkowych, optymalizacją procesu utwardzania, wykonaniem badań właściwości powłok, opracowaniem wyników oraz redagowaniem artykułu naukowego.

Procentowy wkład autorski w ww. publikację wynosi 30%.

z poważaniem:



dr. inż. Maciej Kisiel
Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
e-mail: m.kisiel@prz.edu.pl

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w publikacji:

Czachor-Jadacka Dominika, Pilch-Pitera B., Kisiel M., Gumieniak J., "Hydrophobic UV-Curable Powder Clear Coatings: Study on the Synthesis of New Crosslinking Agents Based on Raw Materials Derived from Renewable Sources", MATERIALS, t.14, z.16, s.1-16, ISBN/ISSN: 1996-1944, MDPI, Sierpień 2021 <https://doi.org/10.3390/ma14164710>

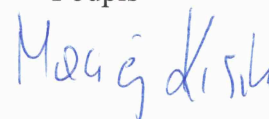
jestem współautorem.

Mój wkład polegał na:

Zaplanowanie, wykonanie, analiza i interpretacja wyników analizy termomechanicznej DMA.

Procentowy wkład autorski w ww. publikację wynosi 10%.

Podpis



Mgr inż. Justyna Gumieniak
Zakład Wytwarzania i Organizacji Produkcji
Wydział Mechaniczno-Technologiczny, Politechnika Rzeszowska
ul. Kwiatkowskiego 4, 37-450 Stalowa Wola
e-mail: j.gumieniak@prz.edu.pl

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w publikacji:

Czachor-Jadacka Dominika, Pilch-Pitera B., Kisiel M., Gumieniak J., "Hydrophobic UV-Curable Powder Clear Coatings: Study on the Synthesis of New Crosslinking Agents Based on Raw Materials Derived from Renewable Sources", MATERIALS, t.14, z.16, s.1-16, ISBN/ISSN: 1996-1944, MDPI, Sierpień 2021 <https://doi.org/10.3390/ma14164710>

jestem współautorem.

Mój wkład polegał na:

- wykonaniu analiz składu chemicznego powierzchni powłok z wykorzystaniem rentgenowskiego spektrometru fotoelektronów K-Alpha™ (XPS) firmy Thermo Scientific™,
- obróbce oraz analizie otrzymanych widm XPS przy użyciu oprogramowania Avantage (wersja 5.975) firmy Thermo Fisher Scientific.

Procentowy wkład autorski w ww. publikację wynosi 10%.

Podpis

Justyna Gumieniak