

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 242058 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **428737**

(22) Data zgłoszenia: **2019.01.31**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2020.08.10 BUP 17/2020**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.01.09 WUP 02/2023**

(51) MKP:

C08L 75/02 (2006.01)

C08K 7/10 (2006.01)

B29C 70/06 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**TERLAN SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Poznań, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

MATEUSZ BARCZEWSKI, Poznań, PL

DANUTA MATYKIEWICZ, Poznań, PL

JACEK ANDRZEJEWSKI, Rakoniewice, PL

ARKADIUSZ KŁOZIŃSKI, Poznań, PL

MAREK SZOSTAK, Swarzędz, PL

(74) Pełnomocnik:

Anna Cybulka, Poznań, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania kompozytu na osnowie elastomerów polimocznikowych

PL 242058 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytworzenia kompozytu na osnowie elastomerów polimocznikowych.

Tworzywa polimocznikowe otrzymywane są w wyniku reakcji chemicznej pomiędzy dwoma komponentami – dla polimoczników są to żywice polimerowe zawierającą aminowe grupy funkcyjne ($-R'-NH_2$) lub przedłużenie łańcucha z aminową grupą funkcyjną i izocyjaniany.

Izocyjaniany to związki organiczne stosowane w wielu gałęziach przemysłu m.in. do wytwarzania pestycydów oraz produkcji elastomerowych tworzyw poliuretanowych i polimocznikowych. Grupa izocyjanianowa ($-NC=O$) jest bardzo reaktywna ponieważ zawiera dwa skumulowane wiązania podwójne. Izocyjaniany mogą wchodzić w reakcje zarówno z grupami będącymi donorami, jak i akceptorami elektronów. Donory elektronów mogą atakować atom węgla grupy karbonylowej, a akceptory atom tlenu lub azot. Dlatego też, izocyjaniany stosuje się jako środki sieciujące, katalizujące i utwardzające do różnego typu żywic polimerowych m.in. do wytwarzania tworzyw poliuretanowych i polimocznikowych. W celu zmiany właściwości tych tworzyw modyfikacji można poddać albo żywice polimerową albo izocyjanian.

W opisie patentowym PL 185128B1 przedstawiono sposób wytwarzania mieszaniny reakcyjnej z izocyjanianu i preparatu polioliowego poprzez wprowadzenie ich do strefy mieszania i mieszanie się ze sobą w tej strefie, przy czym składniki te mają różną lepkość, znamienny tym, że strefę mieszania zasila się preparatem polioliowym o lepkości wynoszącej przynajmniej 3000 mPa·s, przy czym preparat polioliowy wprowadza się pod niskim ciśnieniem, zaś w strumień preparatu polioliowego o dużej lepkości wstrzykuje się pod wysokim ciśnieniem przynajmniej dwa strumienie izocyjanianu charakteryzującego się małą lepkością.

Natomiast autorzy wynalazku PL 185283B1 przedstawili sposób wytwarzania poliuretanów zawierających wypełniacze, w którym składnik polioliowy miesza się wstępnie z wypełniaczem w postaci grafitu porowatego w mieszarce mechanicznej, po czym mieszaninę doprowadza się do mieszalnika przy użyciu pompy śrubowej, po czym do składnika polioliowego zawierającego wypełniacz wtryskuje się izocyjanian pod ciśnieniem, a mieszaninę poliizocyjanianu ze środkami poliaddycyjnymi wprowadza się do formy ciągłej względnie formy nieciągłej i utwardza się.

W opisie patentowym PL 197318B1 opisano sposób wytwarzania elastycznej pianki poliuretanowej przy indeksie NCO wynoszącym 70-120, obejmujący prowadzenie reakcji w zamkniętej formie pomiędzy kompozycją poliizocyjanianową o funkcyjności poniżej 2,15 i kompozycją polioliową zawierającą polioksyetyleno-polioksypropyleno-poliol, wodę, polietero-poliol i rozdrobniony materiał polimeryczny.

Autorzy wynalazku PL 188144B1 przedstawili skład układu powłokowego zawierającego żywicę, utwardzacz i dodatki, w którym żywica posiada zarówno wolne, reaktywne (met)akrylowe wiązania podwójne, jak również co najmniej dwie reaktywne grupy hydroksylowe na jedną cząsteczkę i utwardzacz wielofunkcyjny, co najmniej dwufunkcyjny, izocyjanian, przy czym żywica i utwardzacz są w stechiometrycznych stosunkach ilościowych, a reaktywność utwardzacza jest zablokowana w temperaturze pokojowej.

W opisie patentowym PL 217932B1 opisano sposób wytwarzania pianki izolacyjnej do wypełniania przestrzeni w rurach preizolowanych, stosowanej do izolacji, a także do wzajemnego pozycjonowania rur w rurociągach transportujących ciepłok. Metoda zakłada wtryskowe mieszanie izocyjanianu i polioliu w postaci difenylometanoizocyjanianu i polioliu zawierającego aktywator i cyklopentan. W rezultacie znacznie przyspieszonej reakcji chemicznej wytworzono piankę charakteryzującą się bardzo drobną strukturą komórkową.

Autorzy wynalazku PL 223816B1 przedstawili metodę wykonania elementu konstrukcyjnego z odpadowej pianki poliuretanowej, zawierającego polioli i izocyjanian. Ponadto izocyjanian zawiera: wypełniacze polimerowe w postaci pyłów gumowych i/lub granulatów gumowych i/lub włókien, wypełniacze mineralne w postaci ekspandowanego perlitu i/lub pyłów i pudrów diatomitowych i/lub wypełniacze węglowe w postaci grafitu amorficznego, modyfikator składający się z fosforanu guanidyny i soli monoamonowej kwasu sulfonowego, niejonową lub kationową emulsję zawierającą polialkilen. Proponowany element konstrukcyjny według wynalazku, otrzymywany jest w miejscu jego przeznaczenia i stosowany do napraw, uniepalniania uzupełnień konstrukcji w formie natrysku na żądane powierzchnie.

Natomiast z opisu PL 416047A1 znana jest metoda modyfikacji izocyjanianu hydroksyapatytem w celu wytwarzania hybrydowego stabilizatora termicznego. Według opisu hydroksyapatyt suszy się, następnie dodaje polarny rozpuszczalnik organiczny, korzystnie N,N-dimetyloformamid i katalizator oraz

poddaje działaniu fal ultradźwiękowych, dalej dodaje się izocyjanian lub mieszaninę izocyjanianów lub prepolimer izocyjanianowy powoli, wkraplając i mieszając w podwyższonej temperaturze w atmosferze azotu. Po ochłodzeniu do kompozycji dodaje się mieszaninę związków zawierających co najmniej jedną grupę wodorotlenową, z grupy obejmującej: polimery, oligomery, alkohole i fenole. W końcowym etapie po filtracji i osuszeniu uzyskuje się osad zmodyfikowanego hydroksyapatytu o budowie hybrydowej nieorganiczno-organicznej.

W opisie wynalazku US20080299372A1 przedstawiono sposób wykonania co najmniej dwuwarstwowego materiału kompozytowego o podwyższonej wytrzymałości gdzie jedna z warstw składa się z żywicy polimocznikowej lub/i żywicy polizocyjanianowej. Można też zastosować jako trzecią warstwę z pianki poliuretanowej. Według wynalazku druga warstwa może również opcjonalnie zawierać włókna węglowe, nanorurki lub włókna bazaltowe. Ponadto również warstwa pianki uretanowej może zawierać włókna węglowe, nanorurki węglowe lub włókna bazaltowe lub inne włókna wzmacniające.

W opisie patentowym EP2993195A1 przedstawiono sposób wytwarzania utwardzalnej kompozycji do wytwarzania poliizocyjanuranu z produktów, posiadających wskaźnik izocyjanianowy co najmniej 100 w kompozycji poliizocyjanianowej, z reaktywnej kompozycji izocyjanianowej o zawartości co najmniej 50% molowych dioli oraz środka wzmacniającego zawierającego akrylowe kopolimery blokowe. Ponadto do przedstawionej kompozycji można wprowadzić napełniacze różnego typu w postaci proszków oraz włókien pochodzenia naturalnego lub sztucznego.

Z polskiego opisu P.424428A1 znany jest w stanie techniki sposób wytworzenia kompozytu na podstawie elastomerów polimocznikowych, poliuretanowych i hybrydowych polimocznikowo-poliuretanowych o zwiększonej wytrzymałości mechanicznej, w którym przed procesem sieciowania i kształtowania kompozytu do części kompozycji nie zawierającej izocyjanianu, wprowadza się nieorganiczny napełniacz włóknisty, w postaci mikrometrycznych włókien bazaltowych, w ilości od 1% do 70% masowych w stosunku do części kompozycji niezawierającej izocyjanianu.

W celu osiągnięcia zamierzonego stopnia usieciowania (utwardzenia) żywicy polimerowej przy użyciu izocyjanianów, koniecznym jest obliczenie indeksu izocyjanianowego w zależności od struktury chemicznej utwardzanej żywicy polimerowej. Indeks izocyjanianowy określany inaczej jako indeks NCO: jest to stosunek grup NCO do atomów wodoru obecnych w kompozycji żywicy polimerowej (np. polioli, poliamina) reaktywnych względem izocyjanianu, wyrażony w procentach. Odpowiednio dobrany indeks izocyjanianowy podczas sporządzania kompozycji pozwala uzyskać utwardzoną żywicę polimerową o określonych właściwościach termomechanicznych i użytkowych.

W odróżnieniu od sposobu wytworzenia kompozytu na podstawie elastomerów polimocznikowych, poliuretanowych i hybrydowych polimocznikowo-poliuretanowych o zwiększonej wytrzymałości mechanicznej gdzie modyfikator w postaci włókien bazaltowych wprowadza się do części kompozycji niezawierającej izocyjanianu, w proponowanym rozwiązaniu mikrometryczne włókna bazaltowe wprowadza się bezpośrednio do izocyjanianu. Zaletą tego rozwiązania jest uproszczenie procesu produkcji oraz znaczące ułatwienie przy obliczaniu wartości indeksu izocyjanianowego w stosunku do poszczególnych komponentów kompozycji żywicy polimerowej.

W stanie techniki nie odnotowano metod modyfikacji izocyjanianów poprzez wprowadzenie do nich nieorganicznych napełniaczy włóknistych w formie mikrometrycznych włókien bazaltowych, podjęto zatem badania w tym zakresie.

Istota sposobu wytwarzania kompozytu na podstawie elastomerów polimocznikowych z napełniaczem z włókien bazaltowych, w reakcji izocyjanianu z żywicą polimerową **charakteryzuje się tym**, że modyfikuje się izocyjanian stosowany następnie jako środek utwardzający i sieciujący do żywic polimerowych, zawierających poliaminy poprzez wprowadzenie do niego nieorganicznego napełniacza włóknistego, stanowiącego 30% masowych w stosunku do izocyjanianu, w postaci mikrometrycznych włókien bazaltowych o długości od 0,9 do 3000 μm w ilości 100% masowych zastosowanego napełniacza względem izocyjanianu, przy czym do ciekłego izocyjanianu wprowadza się mikrometryczne włókna bazaltowe w procesie mieszania mechanicznego z prędkością od 10 obr./min do 10000 obr./min przez co najmniej 5 minut, w atmosferze powietrza, azotu lub przy podciśnieniu od 0,01 do 0,09 MPa, następnie tak uzyskaną kompozycję poddaje się procesowi odgazowania w czasie od 1 min. do 60 min., korzystnie 15 min. w komorze próżniowej przy podciśnieniu od 0,01 do 0,09 MPa. Korzystną cechą wynalazku jest mieszanie mechaniczne prowadzi się z prędkością od 500 obr./min przez 15 minut.

Zmodyfikowane izocyjaniany mogą zostać zastosowane jako środki utwardzające i sieciujące do żywic polimerowych.

Kompozycję przygotowaną zgodnie z istotą wynalazku można zastosować do formowania gotowych wyrobów poprzez natryskiwanie (odśrodkowe bądź ciśnieniowe) lub odlewanie po połączeniu z żywicami polimerowymi zawierającymi poliaminę, polioli lub mieszaninę polioliu z poliaminą. Wytworzone wyroby w formie grubościennych lub cienkościennych powłok dotwardza się w temperaturze pokojowej przez 24 godziny.

Zmodyfikowany izocyjanian po połączeniu z żywicą polimerową może zostać zastosowany do wykonywania materiałów powłokowych lub do wytwarzania odrębnych wyrobów użytkowych.

Przykład 1

Do dwuskładnikowej kompozycji polimocznikowej składającej się z metylenobis(fenylo-diizocyjanianu) MDI i poliaminy wprowadza się włókna bazaltowe o długości od 0,9 do 150 μm . Mikrometryczne włókna wprowadza się do składnika B w postaci izocyjanianu (mieszaniny izomerów i homologów difenylo-metyleno-diizocyjanianu) 30% masowych włókien bazaltowych. Mieszanie przeprowadza się z zastosowaniem mieszadła mechanicznego i komory próżniowej, realizując proces mieszania z prędkością obrotową 1000 obr./min w czasie 15 min. Po tym czasie kompozycję zawierającą izocyjanian modyfikowany mikrometrycznymi włóknami bazaltowymi dozowanymi w ilości 30% masowych poddaje się procesowi odgazowania w komorze próżniowej przy podciśnieniu 0,04 MPa w czasie 30 min. Tak przygotowaną mieszaninę wprowadza się do komory jednorazowego kartusza stanowiącego wyposażenie ciśnieniowego pistoletu natryskowego. Czynność tę powtarza się uzupełniając drugą komorę kartusza modyfikowaną poliaminą kompozycji polimocznikowej. Następnie po zamontowaniu mieszalnika statycznego o długości 80 mm oraz umiejscowieniu kartusza w pistolecie natryskowym, wytłoczono kompozycję mieszając obydwie składniki, tj. izocyjanian modyfikowany mikrometrycznymi włóknami bazaltowymi i poliaminą przez mieszalnik statyczny do silikonowej formy o wymiarach 100 × 200 × 4 mm. Wytworzony odlew utwardzano w temperaturze pokojowej w czasie 24 h, a następnie po odformowaniu (oddzieleniu od silikonowej formy) kondycjonowano przez 7 dni przed realizacją badań mechanicznych. Właściwości mechaniczne próbek materiałowych wyciętych mechanicznie z odlewów badano zgodnie z normą EN ISO 527. Wprowadzenie do osnowy polimerowej mikrometrycznych włókien bazaltowych w ilości 30% masowych do izocyjanianu pozwoliło na wytworzenie materiału kompozytowego o wytrzymałości doraźnej na rozciąganie 27.0 ± 2.5 MPa i twardości Shore'a D 62 ± 3 podczas gdy kompozycja polimocznikowa zawierająca niemodyfikowany izocyjanian cechowała się wytrzymałością doraźną na rozciąganie 16.2 ± 1.47 MPa i modułem sprężystości wzdłużnej 38 ± 2 MPa.

Przykład 2

Do dwuskładnikowej kompozycji polimocznikowej o składzie: metylenobis(fenylo-diizocyjanian) MDI i poliamina, wprowadza się włókna bazaltowe o długości od 0,9 do 150 μm . Napełniacz nieorganiczny wprowadza się do składnika B w postaci izocyjanianu (metylenobis(fenyloizocyjanian), MDI) 30% masowych. Mieszanie przeprowadza się z zastosowaniem mieszadła mechanicznego z zastosowaniem komory próżniowej, realizując proces mieszania z prędkością obrotową 1000 obr./min w czasie 15 min. Po tym czasie kompozycję zawierającą izocyjanian modyfikowany mikrometrycznymi włóknami bazaltowymi dozowanymi w ilości 30% masowych poddaje się procesowi odgazowania w komorze próżniowej przy podciśnieniu 0,01 MPa w czasie 30 min. Tak przygotowaną mieszaninę wprowadza się do komory jednorazowego kartusza stanowiącego wyposażenie ciśnieniowego pistoletu natryskowego. Czynność tę powtarza się uzupełniając drugą komorę kartusza modyfikowaną poliaminą kompozycji polimocznikowej. Następnie po zamontowaniu mieszalnika statycznego o długości 120 mm oraz umiejscowieniu kartusza w pistolecie natryskowym, wytworzono powłokę kompozytową o grubości 3 mm $\pm$ 0,2 mm w procesie natryskiwania, z zastosowaniem ciśnienia powietrza 0,65 MPa, natryskując ją na płytę teflonową. Wytworzoną powłokę utwardzano w temperaturze pokojowej w czasie 24 h, a następnie po odformowaniu (oddzieleniu od płyty teflonowej) kondycjonowano przez 7 dni przed realizacją badań mechanicznych. Właściwości termiczne próbek materiałowych o masie 10 ± 0.1 mg poddano ocenie z zastosowaniem analizy termogravimetrycznej, przy użyciu termogravimetru. Pomiar realizowano w atmosferze gazu ochronnego (azotu) w tyglach ceramicznych (Al_2O_3), wygrzewając badane materiały w zakresie temperatury od 25 do 900°C. W Tabeli 1 zestawiono właściwości termiczne materiału kompozytowego zawierającego modyfikowany 30% masowymi mikrometrycznymi włóknami bazaltowymi izocyjanian i poliaminą (I30B) oraz kompozycji niemodyfikowanej, tj. nie zawierającej napełniacza nieorganicznego w postaci mikrometrycznych włókien bazaltowych (I). Zastosowanie modyfikacji izocyjanianu za pomocą mikrometrycznych włókien bazaltowych pozwoliło na zwiększenie stabilności termicznej materiału kompozytowego o 14.5°C rozpatrywanej jako temperatura 10% ubytku masy próbki

(T10%) poddawanej nieizotermicznemu wygrzewaniu, w porównaniu do niemodyfikowanej dwuskładnikowej kompozycji polimocznikowej. Wyznaczono również temperaturę 50% (T50%) ubytku masy dla badanych materiałów. Ponadto w przypadku materiału modyfikowanego obserwuje się dużą ilość masy po wypaleniu (W) co może chronić kompozyt przed degradacją termiczną. Wyniki badań termograviometrycznych przedstawiono w tabeli 1 oraz zestawiono na rysunku Fig. 1.

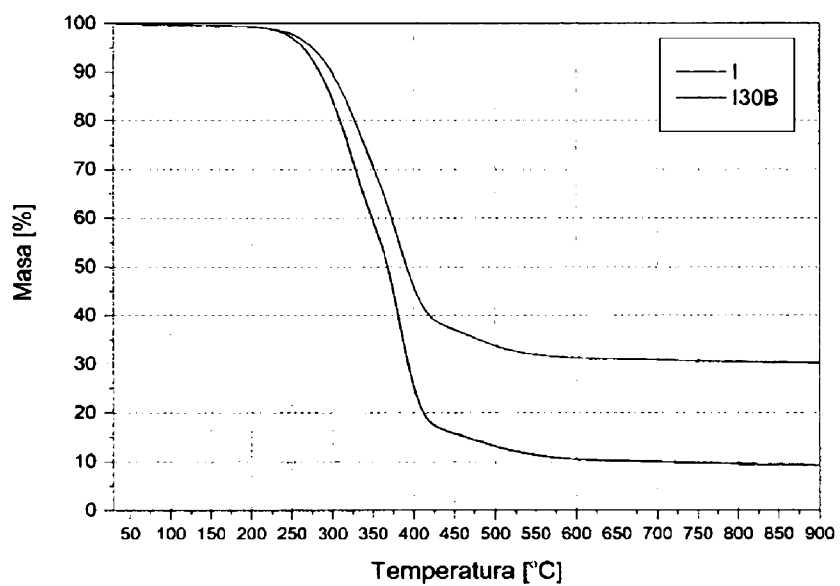
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kompozytu na podstawie elastomerów polimocznikowych z napelniaczem z włókien bazaltowych, w reakcji izocyjanianu z żywicą polimerową, **znamienny tym**, że modyfikuje się izocyjanian stosowany następnie jako środek utwardzający i sieciujący do żywic polimerowych, zawierających poliaminy poprzez wprowadzenie do niego nieorganicznego napelniacza włóknistego, stanowiącego 30% masowych w stosunku do izocyjanianu, w postaci mikrometrycznych włókien bazaltowych o długości od 0,9 do 3000 μm w ilości 100% masowych zastosowanego napelniacza względem izocyjanianu, przy czym do ciekłego izocyjanianu wprowadza się mikrometryczne włókna bazaltowe w procesie mieszania mechanicznego z prędkością od 10 obr./min do 10000 obr./min przez co najmniej 5 minut, w atmosferze powietrza, azotu lub przy podciśnieniu od 0,01 do 0,09 MPa, następnie tak uzyskaną kompozycję poddaje się procesowi odgazowania w czasie od 1 min. do 60 min., korzystnie 15 min. w komorze próżniowej przy podciśnieniu od 0,01 do 0,09 MPa.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszanie mechaniczne prowadzi się z prędkością od 500 obr./min przez 15 minut.

Rysunki

Tabela 1

Nazwa próbki	T10% [°C]	T50% [°C]	W [%]
I	284.2	368.2	9.29
I30B	298.7	391.2	29.9

**Fig. 1.**