

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244237 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **428573**

(22) Data zgłoszenia: **2019.01.14**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2020.07.27 BUP 16/2020**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.12.18 WUP 51/2023**

(51) MKP:

C08J 3/20 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

C08K 3/013 (2018.01)

C08K 5/053 (2006.01)

C09K 11/55 (2006.01)

C09K 11/64 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA GDAŃSKA, Gdańsk, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

MACIEJ SIENKIEWICZ, Gdańsk, PL

HELENA JANIK, Gdańsk, PL

JUSTYNA KUCIŃSKA-LIPKA, Gdańsk, PL

LESZEK STELMASIK, Gdynia, PL

DAWID PIASTOWSKI, Kartuzy, PL

(74) Pełnomocnik:

**rzec. pat. Justyna Pawłowska-Bajerska,
Gdańsk, PL**

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania fosforescencyjnych poliuretanowych materiałów

PL 244237 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania elastycznego poliuretanowego fosforescencyjnego materiału, który znajduje zastosowanie do otrzymywania filamentu poliuretanowego, zwłaszcza do drukarek 3D. Materiały otrzymywane sposobem według wynalazku, a także uzyskane przy ich użyciu filamenty i wydruki sporządzone na drukarce 3D są elastyczne i wykazują efekt świetlny w postaci fosforescencji.

Z opisu patentowego EP 0684326 znany jest sposób otrzymywania fosforescencyjnej przędzy z kompozycji polimerowej zawierającej 2 ÷ 15% masowych (opisywane dalej jako skrót %mas.) pigmentu fosforescencyjnego. Polimerem pełniącym rolę fazy ciągłej może być polipropylen, poliamid lub poliester. Zgodnie z ujawnionym sposobem granulaty polimerowy pokrywa się olejem mineralnym będącym promotorem adhezji; zastosowanym w ilości 0,3 ÷ 5% mas. oleju. Następnie miesza się uzyskaną kompozycję metodą suchą z pigmentem fosforescencyjnym w postaci siarczku cynku; średnica ziaren pigmentu nie przekracza 30 µm. Dzięki modyfikacji polimeru możliwe jest pokrycie ziaren granulatu cienką warstwą pigmentu. Mieszaniną zasila się zasobnik wyłaczarki, po czym formuje w fosforescencyjną przędzę metodą elektrospinningu. Niedogodnością tej metody jest konieczność pigmentowania granulatu w obecności oleju, który może utrudnić dozowanie granulatu do wyłaczarki. Ponadto olej może wpływać na zwiększenie wskaźników płynięcia tworzywa, co znacznie utrudnia proces formowania poprzez wyłaczanie.

Z opisu patentowego US 2436182 znana jest również metoda otrzymywania kompozycji fosforescencyjnej z żywicy metakrylowej. Monomer metakrylanowy miesza się z 10% mas. siarczku strontu, 3% mas. stabilizatora (stearynianu glinu, boranu wapnia, boranu glinu lub monostearynianu gliceryny) i 5% mas. plastyfikatora (ftalanu dibutyli lub fosforanu trikretylu), po czym przeprowadza się proces polimeryzacji rodnikowej w formie. Dzięki temu uzyskuje się arkusze o grubości 0,3175 cm, 0,635 cm lub 1,27 cm, które służą do dalszego przetwórstwa. Sposobem tym możliwe jest jednak otrzymanie wyłącznie wyrobów twardych i kruchych, całkowicie pozbawionych elastyczności. Ponadto lepkość polimeryzującej mieszaniny reakcyjnej może powodować sedymentację pigmentu, dlatego tym sposobem możliwe jest uzyskiwanie wyrobów cienkościennych. Znany jest również z opisu patentowego US 4640797 sposób otrzymywania kompozycji fosforescencyjnej złożonej z: 25 ÷ 75% mas. kopolimerów blokowych styrenu, poliolefiny lub poli(etylen-co-octanu winylu); 20 ÷ 50% mas. plastyfikatora w postaci odpowiednich ciekłych cykloalkanów; 0,005 ÷ 0,5% mas. stabilizatorów UV i antyoksydantów – parabenów, monomerycznych fenoli z zawadami sterycznymi i tioestrów kwasów karboksylowych; 3 ÷ 30% mas. pigmentu luminescencyjnego w postaci siarczku cynku. Komponenty mieszane są w podwyższonej temperaturze z kopolimerami po przeprowadzeniu ich w stan stopiony lub metodą „na sucho”, poprzez zmieszanie granulatu kopolimerów z pigmentem. Tak uzyskaną mieszaninę dozuje się do zasobnika wtryskarki ślimakowej i wtryskuje w temperaturze około 150°C uzyskując wypraski o różnych kształtach. Niedogodnością tej metody otrzymywania fosforescencyjnych wyrobów jest konieczność barwienia tworzyw w układzie uplastyczniającym wtryskarki, co może powodować niejednorodne rozprowadzenie pigmentu w tworzywie. Z kolei pigmentowanie tworzywa w stanie stopionym wymaga zastosowania dodatkowej operacji i specjalistycznego sprzętu mieszającego pigment z tworzywem w podwyższonej temperaturze.

Ponadto, znana jest z opisu patentowego EP 1118649 metoda otrzymywania kompozycji polimerowej o wysokiej zawartości pigmentu tzw. przedmieszki. Kompozycja składa się z fazy rozproszonej, którą stanowi domieszkowany glinian strontu o średnicy ziaren wynoszącej 7 ÷ 45 µm i fazy ciągłej, którą stanowi materiał polimerowy. Polimerem wykorzystanym do tego celu może być: poliolefina lub jej kopolimer (poli(etylen-co-octan winylu), kopolimer etylen-metakrylan, kopolimer styren-akrylonitryl lub kopolimer akrylonitryl-butadien-styren); polichlorek winylu, poli(octan winylu), poliactal; poliamidy, poliwęglany, poliuretany, poliestry.

Składniki mieszane są z wykorzystaniem „metody suchej” przy prędkości obrotowej 1500 obr/min. Polega ona na zmieszaniu suchego granulatu polimeru z pigmentem, a następnie wysuszoną kompozycję dozuje się do wyłaczarki i po wyłoczeniu dokonuje się granulacji wyłaczanej żyłki. Uzyskuje się w ten sposób przedmieszkę, którą można dodawać do czystych polimerów w celu nadania tworzywu właściwości fosforescencyjnych. W metodzie tej produkcja pigmentowanych wyrobów użytkowych wymaga więc dodatkowej operacji tworzenia przedmieszek.

Znane ze stanu techniki są również sposoby uzyskiwania fosforescencyjnych materiałów poliuretanowych metodą polegającą na zmieszaniu gotowego granulatu polimerowego z pigmentem fosforescencyjnym czyli metodą tzw. „suchą”.

Z opisu patentowego CN 102408700 znany jest sposób otrzymywania poliuretanowego tworzywa wykazującego właściwości fosforescencyjne dzięki obecności w jego składzie 5 ÷ 55% mas. pigmentu fosforescencyjnego modyfikowanego związkami organicznymi. Pigment należy do grupy siarczków, glinianów lub krzemianów metali, niekiedy domieszkowanych jonami metali. Polimer zaś może być czystym termoplastycznym poliuretanem lub jego mieszaniną z poliolefinami, poliestrami, polichlorkiem winylu), poli(oksyetylenem), czy kopolimerem ABS. Modyfikacja pigmentu umożliwi poprawę kompatybilności mieszanych składników i pozwala uniknąć czernienia pigmentu podczas przetwórstwa. Sposób otrzymywania materiałów poliuretanowych wykazujących właściwości fosforescencyjne polega na zmieszaniu metodą suchą granulatu poliuretanu termoplastycznego z pigmentem fosforescencyjnym, a po ich wymieszaniu następuje wytlaczanie kompozycji za pomocą wytłaczarki ślimakowej w temperaturze 180 ÷ 195°C, po którym następuje granulacja. Granulat może być wykorzystywany jako materiał do formowania wtryskowego lub wytłaczania lub jako przedmieszka do pigmentowania innych rodzajów termoplastycznych tworzyw uretanowych. W metodzie tej jednorodne rozprowadzenie pigmentu w tworzywie poliuretanowym możliwe jest jedynie przy wykorzystaniu wytłaczarki, natomiast formowanie tego typu fosforescencyjnego tworzywa metodą wtrysku wymaga wykonania przedmieszek pigmentowych.

Znana jest, z opisu patentowego US 2016244666, kompozycja fosforescencyjna złożona z: 1 ÷ 50% mas. pigmentu fosforescencyjnego w postaci glinianów lub krzemianów metali domieszkowanych metalami ziem rzadkich, o średnicy ziaren 3 ÷ 100 µm; 43 ÷ 98,8% mas. polimeru (poli(etylen-co-octan winylu) lub polietylenu, polipropylenu, poli(tereftalanu etylenu), poli(tereftalanu butylenu), poliamidu, elastomerów termoplastycznych; 0,1 ÷ 5% mas. środka dyspergującego (olej parafinowy, wosk poliestrowy, wosk poliamidowy, laurynian dietylu, woski z amidowych pochodnych stearynianów, bezwodnik maleinowy szczepiony na polietylenie lub polipropylenie, środki sprzęgające na bazie tytanianów lub silanów); 0,1 ÷ 2% mas. środka nukleującego (pochodne sorbitolu, organiczne fosforany, kwas abietynowy, jonomery kwasu etylenowo-metakrylowego, organiczne i metaliczne sole kwasów karboksylowych).

Wszystkie składniki w tym pigmenty fosforescencyjne miesza się metodą suchą z polimerem w postaci granulatu, który przeprowadzany jest w stan stopiony, w temperaturze odpowiadającej temperaturze przetwórstwa danego polimeru, po czym otrzymaną mieszaninę wytłacza się za pomocą wytłaczarki ślimakowej i granuluje z wykorzystaniem granulatora. Owa kompozycja może zostać wykorzystana również do wytłaczania filamentu o budowie rdzeniowo-płaszczowej (*ang. core layer and a sheath layer*), gdzie rdzeń stanowi uzyskana wcześniej mieszanina, a płaszcz wykonany jest z transparentnych poliolefin, poliestrów lub poliamidów. Warstwą zawierającą pigment fosforescencyjny będzie wówczas rdzeń filamentu. Jednorodne rozprowadzenie pigmentu w tego typu kompozycjach wymaga wykorzystania wytłaczarki, z kolei formowanie tego typu fosforescencyjnych kompozycji bezpośrednio metodą wtrysku wymaga uprzedniego wykonania przedmieszek pigmentowych.

Celem wynalazku jest opracowanie metodyki uzyskiwania materiałów fosforescencyjnych o jednorodnym rozproszeniu pigmentu i pożądanymi właściwościami m.in. termoplastyczności i elastyczności w mało skomplikowany ale efektywny sposób.

Cel uzyskano poprzez prowadzenie mieszania określonego pigmentu fosforescencyjnego z ciekłymi substratami wykorzystywanymi w syntezie termoplastycznych multiblokowych poliuretanów, poprzez wymieszanie pigmentu z ciekłym prepolimerem uretanowym, stanowiącym półprodukt w syntezie termoplastycznego poliuretanu. W sposobie otrzymywania fosforescencyjnego poliuretanowego materiału elastycznego pigmentowanie materiału przeprowadza się „in situ” jeszcze podczas syntezy termoplastycznego elastomeru uretanowego. Pigmentowanie przeprowadza się tylko na tym etapie, co czyni metodę według wynalazku tzw. „metodą mokrą”. Otrzymywanie elastomeru przeprowadza się metodą dwustopniową tzw. prepolimerową. Jako substraty stosuje się związki do otrzymywania multiblokowych poliuretanów. W pierwszym etapie przeprowadza się reakcję wielo i/lub diizocyjanianu z oligodiolem otrzymując ciekły prepolimer uretanowy, przy czym komponent izocyjanianowy użyty jest w ilości zapewniającej nadmiar molowy grup izocyjanianowych, w stosunku do grup hydroksylowych oligodiolu. W drugim etapie następuje związanie wolnego diizocyjanianu i jego oligomerów z prepolimeru z glikolem otrzymując stały poliuretan. Sposób otrzymywania fosforescencyjnych poliuretanowych materiałów o określonym kształcie – profilu, zwłaszcza filamentu, charakteryzuje się według wynalazku tym, że:

A) W pierwszym etapie syntezowany jest prepolimer uretanowy tak, że sporządza się ciekłą mieszaninę z oligooksypropylenodiolu o masie cząsteczkowej średnio 2000, użytego w ilości, w przeliczeniu

na ilość wymienionych substratów w produkcie końcowym, od 56% mas. do 60% mas. i izocyjanianu takiego jak alifatyczny i/lub aromatyczny diizocyjanian i/lub wieloizocyjanian, użytego w ilości od 26% mas. do 29% mas., a reakcję syntezy prowadzi się w temperaturze w zakresie od 70 do 90°C, w czasie od 30 do 60 minut. Następnie otrzymany ciekły prepolimer uretanowy miesza się z pigmentem fosforescencyjnym w postaci glinianu strontu z domieszką jonów europu (Eu²⁺) i dysprozu (Dy³⁺) użytym w ilości od 2% mas. do 10% mas.

B) W drugim etapie do mieszaniny złożonej z prepolimeru uretanowego oraz pigmentu fosforescencyjnego dodaje się małowcząsteczkowego przedłużacza łańcuchów prepolimeru w postaci glikolu, użytego w ilości od 7% mas. do 8% mas., w przeliczeniu na ilość wymienionych substratów w produkcie końcowym, a następnie tak uzyskaną mieszaninę zawierającą prepolimer i pigment fosforescencyjny i małowcząsteczkowy przedłużacz łańcuchów wylewa się do form, a po zżelowaniu mieszaniny reakcyjnej formy wygrzewa się, otrzymując fosforescencyjne lane wyroby poliuretanowe.

C) W trzecim etapie otrzymane lane wyroby poliuretanowe poddaje się rozdrobnieniu w taki sposób, aby w wyniku rozdrobnienia uzyskać granulaty fosforescencyjnego poliuretanu o rozmiarach ziaren nie większych niż 10 mm. Następnie tak otrzymany granulaty formuje się w oczekiwaną formę – materiał o określonym kształcie profilu, korzystnie filament.

Korzystnie, termoplastyczny poliuretan fosforescencyjny syntezowany jest przy końcowym stosunku molowym grup NCO/OH w zakresie od 0,9/1 do 1,2/1, korzystnie przy stosunku molowym NCO/OH równym 1,0/1.

Korzystnie, jako izocyjanian do syntezy prepolimeru uretanowego stosuje się 4,4'-diizocyjanian difenylometanu (MDI).

Korzystnie, jako małowcząsteczkowy przedłużacz łańcuchów prepolimeru uretanowego stosuje się 1,4-butanodiol.

Korzystnie, uformowany produkt poliuretanowy w trzecim etapie otrzymuje się przy zastosowaniu wytłaczarki dwuślimakowej ogrzewanej w zakresie 120–220°C a zwłaszcza 160–220°C.

Korzystnie, w pierwszym i drugim etapie substraty miesza się za pomocą mieszadła łopatkowego, którego prędkość obrotowa wynosi średnio 200 obr/min.

Korzystnie, w trzecim etapie stosuje się formy, które ogrzewa się do temperatury od 100°C do 120°C.

Otrzymany według wynalazku – sposobu opisanego powyżej fosforescencyjny poliuretanowy materiał zawiera w przeliczeniu na wymienione substraty w końcowym produkcie: prepolimer uretanowy zsyntezowany z oligodiolu użytego w ilości od 56% mas. do 60% mas. i wyżej wymienionego izocyjanianu użytego w ilości od 26% mas. do 29% mas., oraz pigment fosforescencyjny, który dodaje się do ciekłego prepolimeru uretanowego w ilości od 2% mas. do 10% mas., w przeliczeniu na zawartość wymienionych substratów w końcowym produkcie, a ponadto materiał zawiera wyżej wymieniony małowcząsteczkowy przedłużacz łańcuchów prepolimeru, który dodaje się do mieszaniny prepolimeru uretanowego i określony wyżej pigment fosforescencyjnego w ilości od 7% mas. do 8% mas. Materiał uformowany jest z otrzymanego granulatu do określonego kształtu – profilu, zwłaszcza filamentu. Materiał otrzymuje się sposobem opisanym według wynalazku.

Sposób według wynalazku pozwala otrzymać fosforescencyjny, elastyczny materiał poliuretanowy o danym profilu zwłaszcza filamentu do druku 3D. Mieszanie pigmentów fosforescencyjnych z ciekłymi komponentami wykorzystywanymi w syntezie poliuretanów umożliwia ich dokładne rozprowadzenie i rozdypergowanie w poliuretanie bez konieczności używania środków dyspergujących. Profilowana postać elastycznego materiału uzyskana sposobem według wynalazku, zwłaszcza w postaci filamentu, a także dalsze wydruki sporządzone na drukarce 3D z uzyskanego materiału, wykazują jednorodny w całej swojej powierzchni efekt świetlny w postaci fosforescencji, a jednocześnie jest to tworzywo elastyczne. Po odpowiednim naświetleniu światłem słonecznym fosforescencja może być obserwowana do około 8 h a nawet 12 h, od momentu zakończenia naświetlania. Ponadto sposób według wynalazku pozwala na bardziej precyzyjne zadozowanie założonej ilości pigmentu i jego rozmieszczenie z poliuretanem, w porównaniu do znanej i stosowanej powszechnie metody barwienia tworzyw „na sucho”, w której to granulaty poliuretanu termoplastycznego mieszane są z pigmentami, a homogenizacja mieszaniny następuje po przeprowadzeniu poliuretanu w stan stopiony, w temperaturze jego przetwórstwa. W metodzie suchej podstawową trudnością jest utrzymywanie stałego stosunku ilościowego granulatu tworzywa i pigmentu w mieszaninie, podczas jej dozowania do układu uplastyczniającego wtryskarki lub wytłaczarki. Wynika to ze znacznych różnic w wielkości ziaren granulatu i pigmentu. Dlatego wymagane jest, aby

dozowanie pigmentu i granulatu do wyciarki i wtryskarki odbywało się przy użyciu precyzyjnych dozowników lub dozowników ślimakowych, które muszą być kalibrowane w przypadku każdej zmiany wielkości granulacji tworzywa polimerowego oraz wielkości ziaren pigmentu.

Ponadto, sposób według wynalazku umożliwia trwale związanie wody z poliuretanem występującej w pigmentach fosforescencyjnych w postaci cząsteczek wody uwięzionych w porach lub sieci krystalicznej, a także związanych z pigmentem za pośrednictwem wiązań wodorowych lub oddziaływań dipol-dipol. Wilgoć występująca w pigmentach nawet po ich długotrwałym suszeniu to podstawowy problem pojawiający się w barwieniu „metodą suchą” tworzyw, które następnie przetwarzane są podczas wtrysku i wyciarki. Woda występująca w pigmentach w wysokich temperaturach przetworstwa może powodować powstawanie wad w postaci zamkniętych w masie tworzywa poliuretanowego pęcherzyków, co ma istotny wpływ na osłabienie wytrzymałości mechanicznej pigmentowanych wyrobów. W sposobie według wynalazku woda występująca w pigmentach jest wiązana chemicznie z poliuretanem na drodze reakcji z grupami izocyjanianowymi (NCO) występującymi w prepolimerze uretanowym, w wyniku czego powstają grupy mocznikowe i następuje dodatkowo sieciowanie poliuretanu za pomocą grup biuretowych, a dwutlenek węgla wydzielany w tej reakcji, ze względu na ciekły charakter mieszaniny reakcyjnej, łatwo odprowadzany jest z układu.

Poliuretanowy materiał fosforescencyjny otrzymany według wynalazku – sposobu, zwłaszcza w postaci fosforescencyjnego filamentu poliuretanowego może być wykorzystywany do wytwarzania przy użyciu drukarek 3D świecących w ciemnościach zabawek, elementów dekoracyjnych, znaków bezpieczeństwa infrastruktury drogowej, przemysłowej lub budynków użyteczności publicznej, a także widocznych w nocy znaczników elastycznych elementów nawierzchni placów zabaw, boisk sportowych i chodników, wykonanych z kompozytów poliuretanowo-gumowych.

Sposób otrzymywania fosforescencyjnego, elastycznego materiału poliuretanowego, zwłaszcza o formie filamentu składa się z zatem trzech etapów:

- a) W pierwszym etapie prowadzi się syntezę prepolimeru uretanowego czyli reaktywnej mieszaniny powstającej w reakcji nadmiaru molowego, w stosunku do oligodioli, diizocyjanianu lub wieloizocyjanianu, przy wykorzystaniu oligodioli o masie cząsteczkowej powyżej 400, korzystnie oligoeterodioli o masie cząsteczkowej wynoszącej 2000. Stosuje się od 56,1% mas. do 60,8% mas. oligodioli oraz nadmiaru molowego, w stosunku do oligodioli, alifatycznych i/lub aromatycznych diizocyjanianów i/lub wieloizocyjanianów, korzystnie 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI) w ilości od 26,8% mas. do 29,0% mas. w przeliczeniu na zawartość wymienionych substratów – masy – na ostateczny produkt. Następnie zsyntezowany ciekły prepolimer uretanowy miesza się za pomocą klasycznych mieszadeł mechanicznych z użytym w ilości 2,5–10% mas. pigmentem fosforescencyjnym, korzystnie glinianem strontu domieszkowanym jonami europu (Eu^{2+}) i dysprozu (Dy^{3+}) w postaci proszku o rozmiarach ziaren nie większych niż 150 μm . Podane ilości odnoszą się do ilości tych substratów w przeliczeniu na końcowy produkt otrzymany po 3 etapach.
- b) W drugim etapie uzyskaną mieszaninę zawierającą od 82,9% mas. do 89,8% mas. prepolimeru uretanowego oraz od 2,5% mas. do 10% mas. pigmentu fosforescencyjnego miesza się z małą cząsteczkowym przedłużaczem łańcuchów w postaci glikolu, korzystnie 1,4-butanodiolem. Glikolu stosuje się w ilości, w przeliczeniu na masę końcowego produktu, od 7,1% mas. do 7,7% mas., co pozwala na uzyskanie fosforescencyjnego poliuretanu o końcowym stosunku molowym grup NCO/OH zawartych w granicach 0,9/1 do 1,2/1. Po zmieszaniu prepolimeru i pigmentu fosforescencyjnego z glikolem uzyskane reaktywne mieszaniny wylewa się do otwartej formy i w podwyższonej temperaturze, korzystnie około 110°C formuje się materiał – lany wyrób np. płyty lub folie. Możliwe jest wygrzewanie w czasie do 24 godzin w temperaturze 80–120°C.
- c) W trzecim etapie utwardzone płyty poliuretanowe rozdrabnia się. Możliwe jest wykorzystanie klasycznego młyna nożowego, stosowanego do rozdrabniania wyrobów z tworzyw sztucznych. Parametry mielenia dobiera się tak, aby w wyniku rozdrobnienia uzyskać granulaty fosforescencyjnego poliuretanu o rozmiarach ziaren nie większych niż 10 mm. Następnie tak otrzymany granulaty, korzystnie przy użyciu wyciarki jednoślakowej lub dwuślakowej wyposażonej w głowicę do formowania, wytłacza się w celu uzyskania materiału o pożądanej formie – o dowolnym kształcie profilu. W korzystnym wariantcie wynalazku uzyskuje się filament o średnicy zewnętrznej w zakresie 1–3 mm korzystnie 1,75 mm, utrzymując temperaturę w strefie grzejnej układu uplastyczniającego i głowicy wyciarki w zakresie 160–220°C. Uzyskany w tym etapie granulaty fosforescencyjnego poliuretanu można również wykorzystać bezpośrednio w procesie formowania

wyrobów użytkowych metodą wtrysku, przy wykorzystaniu klasycznej wtryskarki, utrzymując temperaturę strefy uplastyczniania wtryskarki w zakresie 180–250°C. Możliwe jest również otrzymanie materiału o formie żyłki lub profile w kształcie prętów, rur, ceowników, teowników i innych kształtach.

Wynalazek został bliżej przedstawiony w opisanych poniżej przykładach wykonania.

Przykład 1

Do otrzymania fosforescencyjnego filamentu poliuretanowego według przykładu 1 wykorzystano: oligooksypropylenodiol o masie cząsteczkowej ok. 2000, liczbie hydroksylowej 53–59 [mgKOH/g] i nazwie handlowej Rokopol D2002 (producent PCC Rokita), 4,4'-diizocyjanian difenylometanu o nazwie handlowej Ongronat 3050 np. producent Borsodchem, 1,4-butanodiol np. producent Merck oraz pigment fosforescencyjny w postaci glinianu strontu z domieszką jonów europu (Eu^{2+}) i dysprozu (Dy^{3+}), o wielkości ziaren nie większych niż 150 μm np. producent Chaos Trade. Do syntezy prepolimeru uretanowego można stosować inny alifatyczny i/lub aromatyczny diizocyjanian lub wieloizocyjanian, lub ich mieszaninę i reakcję przeprowadza się w podobny sposób.

Sposób otrzymania fosforescencyjnego, elastycznego filamentu przeprowadza się w trzech etapach. W pierwszym etapie zsyntezowany został prepolimer uretanowy o zawartości niezwiązanych grup izocyjanianowych (NCO) wynoszącej 8% mas. w przeliczeniu na masę prepolimeru. Jego synteza polegała na przeprowadzeniu w szklanym reaktorze o pojemności 2dm³ reakcji pomiędzy 608,1 g suchego i pozbawionego zanieczyszczeń oligooksypropylenodiolu z 289,8 g 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI), przy czym reakcję syntezy prowadzono w temperaturze 80°C, przez 60 minut, a oligooksypropylenodiolu użyto w takiej ilości, aby stanowił on 60,8% mas. fosforescencyjnego filamentu, natomiast MDI zastosowano w ilości stanowiącej 29,0% mas. filamentu. Następnie ciekły prepolimer uretanowy o temperaturze 60°C wymieszano z 25 g pigmentu fosforescencyjnego za pomocą mieszadła łopatkowego, którego prędkość obrotowa wynosiła ok. 200 obr/min, a czas mieszania wynosił 5 minut. Ilość pigmentu fosforescencyjnego wynosiła 2,5% mas. w przeliczeniu na masę fosforescencyjnego filamentu.

W drugim etapie syntezy do mieszaniny złożonej z prepolimeru uretanowego oraz pigmentu fosforescencyjnego wprowadzono 77,1 g 1,4-butanodiolu (małocząsteczkowego przedłużacza łańcuchów prepolimeru), co stanowiło 7,7% masy fosforescencyjnego filamentu i całość mieszano przez ok. 1 minutę za pomocą mieszadła łopatkowego, którego prędkość obrotowa wynosiła ok. 200 obr/min. Zastosowana ilość 1,4-butanodiolu pozwoliła na zsyntezowanie fosforescencyjnego filamentu o końcowym stosunku molowym grup NCO/OH wynoszącym 1/1. Po zmieszaniu kompozycji złożonej z prepolimeru i pigmentu fosforescencyjnego z 1,4-butanodiolem uzyskane reaktywne mieszaniny wylewano do otwartej formy stalowej o wymiarach 300 x 150 x 5 cm i w temperaturze nie niższej niż 100°C i nie wyższej niż 120°C formowano płyty o grubości nieprzekraczającej 20 mm, a po zżelowaniu mieszaniny reakcyjnej wygrzewano ją w czasie 24 godzin, w temperaturze nie niższej niż 100°C i nie wyższej niż 120°C. W wyniku tego otrzymano fosforescencyjne lane wyroby poliuretanowe o całkowitej masie 1000 g.

W ostatnim, trzecim etapie otrzymane płyty poliuretanowe poddano rozdrobnieniu przy wykorzystaniu klasycznego młyna nożowego, stosowanego do rozdrabniania wyrobów z tworzyw sztucznych. Parametry mielenia dobrano w taki sposób, aby w wyniku rozdrobnienia poliuretanowych płyt uzyskać granulaty fosforescencyjnego poliuretanu o rozmiarach ziaren nie większych niż 10 mm. Następnie tak otrzymany granulaty, wyłoczono przy użyciu wyłóczarki dwuślیمakowej współbieżnej o L/D równym 22, wyposażonej w głowicę do formowania żyłki, utrzymując temperaturę w strefie grzejnej układu uplastyczniającego i głowicy wyłóczarki w zakresie 120–220°C. W ten sposób uformowano z granulatu fosforescencyjnego poliuretanu, na drodze wyłóczania, filament do drukarki 3D o stałej średnicy zewnętrznej równej 1,75 mm.

Otrzymany według przykładu 1 fosforescencyjny filament poliuretanowy do drukarek 3D poddano badaniom jego właściwości mechanicznych w oparciu o badanie wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia w chwili zerwania według normy PN-EN ISO 527-(1-3):2012, twardości według normy PN-EN ISO 868:2005, według normy PN-EN ISO 1133-1:2011 przeprowadzono również badania jego wskaźników szybkości płynięcia, natomiast badania dotyczące emisji światła z powierzchni fosforescencyjnych termoplastycznych filamentów przeprowadzono metodą wizualną oraz za pomocą spektrometru fluorescencyjnego np. Perkin Elmer LS 55. Do badań wykorzystano próbki uformowane metodą wtrysku z granulatu fosforescencyjnego poliuretanu, przy wykorzystaniu np. wtryskarki Battenfeld HM 45/130 B6E, przy prędkości wtrysku na poziomie 10 cm³/s, ciśnieniu wtrysku wynoszącym 2000 bar i temperaturze strefy uplastyczniania wtryskarki utrzymywanej w zakresie 150–220°C. Wyniki uzyskane w tych badaniach przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 2

Sposób otrzymywania oraz zastosowane surowce wykorzystane do zsyntezowania fosforescencyjnych poliuretanowych filamentów do drukarek 3D w przykładzie 2 były takie same, jak w przykładzie 1 z tym, że do otrzymania 1000 g filamentu użyto 592,5 g oligooksypropylenodiolu, co stanowiło 59,3% mas. filamentu, 282,4 g 4,4'-diizocyanianu difenylometanu (MDI), co stanowiło 28,2% mas. filamentu, 75,1 g 1,4-butanodiolu, co stanowiło 7,5% mas. filamentu oraz 50 g pigmentu fosforescencyjnego, co stanowiło 5% mas. filamentu. Natomiast synteza prepolimeru uretanowego w pierwszym etapie prowadzona była przez 30 minut w temperaturze 90°C.

Otrzymany według przykładu 2 fosforescencyjny filament poliuretanowy do drukarek 3D poddano badaniom jego właściwości mechanicznych w oparciu o badanie wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia w chwili zerwania według normy PN-EN ISO 527-(1-3):2012, twardości według normy PN-EN ISO 868:2005, według normy PN-EN ISO 1133-1:2011 przeprowadzono również badania jego wskaźników szybkości płynięcia, natomiast badania dotyczące emisji światła z powierzchni fosforescencyjnych termoplastycznych filamentów przeprowadzono metodą wizualną oraz za pomocą spektrometru fluorescencyjnego Perkin Elmer LS 55. Do badań wykorzystano próbki uformowane metodą wtrysku z granulatu fosforescencyjnego poliuretanu, przy wykorzystaniu wtryskarki Battenfeld HM 45/130 B6E, przy prędkości wtrysku na poziomie 10 cm³/s, ciśnieniu wtrysku wynoszącym 2000 bar i temperaturze strefy uplastyczniania wtryskarki utrzymywanej w zakresie 180–220°C. Wyniki uzyskane w tych badaniach przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 3

Sposób otrzymywania oraz zastosowane surowce wykorzystane do zsyntezowania fosforescencyjnych poliuretanowych filamentów do drukarek 3D w przykładzie 3 były takie same, jak w przykładzie 1 z tym, że do otrzymania 1000 g filamentu użyto 576,9 g oligooksypropylenodiolu, co stanowiło 57,7% mas. filamentu, 274,9 g 4,4'-diizocyanianu difenylometanu (MDI), co stanowiło 27,5% mas. filamentu, 73,1 g 1,4-butanodiolu, co stanowiło 7,3% mas. filamentu oraz 75 g pigmentu fosforescencyjnego, co stanowiło 7,5% mas. filamentu. Natomiast synteza prepolimeru uretanowego w pierwszym etapie prowadzona była przez 60 minut w temperaturze 70°C.

Otrzymany według przykładu 3 fosforescencyjny filament poliuretanowy do drukarek 3D poddano badaniom jego właściwości mechanicznych w oparciu o badanie wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia w chwili zerwania według normy PN-EN ISO 527-(1-3):2012, twardości według normy PN-EN ISO 868:2005, według normy PN-EN ISO 1133-1:2011 przeprowadzono również badania jego wskaźników szybkości płynięcia, natomiast badania dotyczące emisji światła z powierzchni fosforescencyjnych termoplastycznych filamentów przeprowadzono metodą wizualną oraz za pomocą spektrometru fluorescencyjnego Perkin Elmer LS 55. Do badań wykorzystano próbki uformowane metodą wtrysku z granulatu fosforescencyjnego poliuretanu, przy wykorzystaniu wtryskarki Battenfeld HM 45/130 B6E, przy prędkości wtrysku na poziomie 10 cm³/s, ciśnieniu wtrysku wynoszącym 2000 bar i temperaturze strefy uplastyczniania wtryskarki utrzymywanej w zakresie 180–220°C. Wyniki uzyskane w tych badaniach przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 4

Sposób otrzymywania oraz zastosowane surowce wykorzystane do zsyntezowania fosforescencyjnych poliuretanowych filamentów do drukarek 3D w przykładzie 4 były takie same, jak w przykładzie 1 z tym, że do otrzymania 1000 g filamentu użyto 561,3 g oligooksypropylenodiolu, co stanowiło 56,1% mas. filamentu, 267,5 g 4,4'-diizocyanianu difenylometanu (MDI), co stanowiło 26,8% mas. filamentu, 71,1 g 1,4-butanodiolu, co stanowiło 7,1% mas. filamentu oraz 100 g pigmentu fosforescencyjnego, co stanowiło 10% mas. filamentu. Zamiast filamentów możliwe jest uzyskanie innych form profili np. żyłki lub profile w kształcie folii, płyt, prętów, rur, ceowników, teowników.

Otrzymany według przykładu 4 fosforescencyjny filament poliuretanowy do drukarek 3D poddano badaniom jego właściwości mechanicznych w oparciu o badanie wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia w chwili zerwania według normy PN-EN ISO 527-(1-3):2012, twardości według normy PN-EN ISO 868:2005, według normy PN-EN ISO 1133-1:2011 przeprowadzono również badania jego wskaźników szybkości płynięcia, natomiast badania dotyczące emisji światła z powierzchni fosforescencyjnych termoplastycznych filamentów przeprowadzono metodą wizualną oraz za pomocą spektrometru fluorescencyjnego Perkin Elmer LS 55. Do badań wykorzystano próbki uformowane metodą wtrysku z granulatu fosforescencyjnego poliuretanu, przy wykorzystaniu wtryskarki Battenfeld HM 45/130 B6E, przy prędkości wtrysku na poziomie 10 cm³/s, ciśnieniu wtrysku wynoszącym 2000 bar i temperaturze

strefy uplastyczniana wtryskarki utrzymywanej w zakresie 180–220°C. Wyniki uzyskane w tych badaniach przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka właściwości fosforescencyjnych, termoplastycznych filamentów poliuretanowych do drukarek 3D otrzymanych sposobem według wynalazku.

Typ materiału	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Wydłużenie w chwili zerwania [%]	Twardość Shore'a A	Wskaźnik szybkości płynięcia (5,0 kg/190°C)		Intensywność fosforescencji (F)	Efekt świetlny oceniany wizualnie po 8h od naświetlania światłem słonecznym
				Masowy [g/10 min]	Objętościowy [cm ³ /10min]		
Fosforescencyjny materiał poliuretanowy z przykładu 1	11,6	590	83	25	24	0,82	+
Fosforescencyjny materiał poliuretanowy z przykładu 2	12,1	600	85			1,17	++
Fosforescencyjny materiał poliuretanowy z przykładu 3	12,5	613	86			3,78	++
Fosforescencyjny materiał poliuretanowy z przykładu 4	14,7	625	87			6,36	++

- brak efektu świetlnego, + dobry efekt świetlny, ++ intensywny efekt świetlny

Przetawione w tabeli 1 wyniki badań fosforescencyjnych, termoplastycznych filamentów poliuretanowych otrzymanych według przykładu 1–4 wskazują, że stopniowe zwiększanie ilości pigmentu, w zakresie od 2,5% mas. do 10% mas., powoduje nieznaczne zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu oraz twardości fosforescencyjnych filamentów. W odniesieniu do wyników badań twardości można również podkreślić, że fosforescencyjny pigment może być wykorzystywany do regulowania twardości filamentów.

W odniesieniu do wyników badań właściwości fosforescencyjnych można wskazać, że bardzo dobre efekty świetlne i wysoką intensywność fosforescencji nawet po 8 godzinach od naświetlania światłem słonecznym wykazują filamenty zawierające co najmniej 5% mas. pigmentu fosforescencyjnego.

W podsumowaniu można stwierdzić, że pod kątem zarówno właściwości mechanicznych, reologicznych, jak i optycznych fosforescencyjne filamenty poliuretanowe otrzymywane sposobem według wynalazku mogą zostać wykorzystane do wytwarzania, przy użyciu drukarek 3D, świecących w ciemnościach zabawek, elementów, dekoracyjnych, znaków bezpieczeństwa infrastruktury drogowej, przemysłowej lub budynków użyteczności publicznej, a także widocznych w nocy znaczników elastycznych elementów nawierzchni placów zabaw, boisk sportowych i chodników, wykonanych z kompozytów poliuretanowo-gumowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania fosforescencyjnych poliuretanowych materiałów, **znamienny tym**, że:
 - w pierwszym etapie syntezowany jest prepolimer uretanowy tak, że sporządza się ciekłą mieszaninę z oligooksypropylenodiolu o masie cząsteczkowej średnio 2000, użytego w ilości, w przeliczeniu na ilość wymienionych substratów w produkcie końcowym, od 56% masowych do 60% masowych i izocyjanianu takiego jak alifatyczny i/lub aromatyczny diizocyjanian i/lub wieloizocyjanian, użytego w ilości od 26% masowych do 29% masowych, a reakcję syntezy prowadzi się w temperaturze w zakresie od 70 do 90°C, w czasie od 30 do 60 minut, następnie otrzymany ciekły prepolimer uretanowy miesza się z pigmentem fosforescencyjnym w postaci glinianu strontu z domieszką jonów europu (Eu^{2+}) i dysprozu (Dy^{3+}) użytym w ilości od 2% masowych do 10% masowych;
 - w drugim etapie do mieszaniny złożonej z prepolimeru uretanowego oraz pigmentu fosforescencyjnego dodaje się małowcząsteczkowego przedłużacza łańcuchów prepolimeru w postaci glikolu, użytego w ilości od 7% masowych do 8% masowych, w przeliczeniu na ilość wymienionych substratów w produkcie końcowym, a następnie tak uzyskaną mieszaninę zawierającą prepolimer i pigment fosforescencyjny i małowcząsteczkowy przedłużacz łańcuchów wylewa się do form, a po zżelowaniu mieszaniny reakcyjnej formy wygrzewa się, otrzymując fosforescencyjne lane wyroby poliuretanowe;
 - w trzecim etapie otrzymane lane wyroby poliuretanowe poddaje się rozdrobnieniu w taki sposób, aby w wyniku rozdrobnienia uzyskać granulaty fosforescencyjnego poliuretanu o rozmiarach ziaren nie większych niż 10 mm, następnie tak otrzymany granulaty formuje się w oczekiwaną profil, korzystnie filament.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że termoplastyczny poliuretan fosforescencyjny syntezowany jest przy końcowym stosunku molowym grup NCO/OH w zakresie od 0,9/1 do 1,2/1, korzystnie przy stosunku molowym NCO/OH równym 1,0/1.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako izocyjanian do syntezy prepolimeru uretanowego stosuje się 4,4'-diizocyjanian difenylometanu (MDI).
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako małowcząsteczkowy przedłużacz łańcuchów prepolimeru uretanowego stosuje się 1,4-butanodiol.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że uformowany produkt poliuretanowy w trzecim etapie otrzymuje się przy zastosowaniu wyciągarki dwuślimakowej ogrzewanej w zakresie 120–220°C.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w pierwszym i drugim etapie substraty miesza się za pomocą mieszadła łopatkowego, którego prędkość obrotowa wynosi średnio 200 obr/min.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w trzecim etapie stosuje się formy, które ogrzewa się do temperatury od 100 do 120°C.